Новые огнеупоры. 2017. № 10

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

ISSN 1683-4518

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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

10
ОКТЯБРЬ 2017

НОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УЧРЕДИТЕЛЬ
ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ
ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 10 ОКТЯБРЬ 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)

Научный редактор ***Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына***
Художник-дизайнер ***Т. П. Кошкина***
Компьютерная верстка ***Т. П. Кошкиной***
Корректор ***Ю. И. Королёва***

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

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

Springer

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

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

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в 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 17.10.17. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

© ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Клюшников А. М., Пикулин К. В., Беляев В. В., Селиванов Е. Н., Лебедь А. Б., Удоева Л. Ю. Структура периклазохромитовых огнеупоров после службы в печах для переработки сульфидного сырья.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Феррохромовые алюминотермические шлаки --- техногенное сырье многофункционального применения. Часть 1. Вещественный состав и свойства феррохромовых шлаков.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе...15

Зубов В. В., Симисинов Д. И., Ахлюстина Н. В., Хазин М. Л., Давыдов С. Я. Определение параметров измельчителя встречного удара.....22

ТЕПЛОТЕХНИКА

Потапова Е. Н., Манушина А. С., Урбанов А. В. Влияние термообработки каолина на его свойства 26

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Степанова К. О. Возможность получения алюмосиликатных заполнителей на основе каолина и техногенных материалов.....31

Зайцев С. В., Дороганов В. А.,Дороганов Е. А., Варенникова Т. А., Смирнова М. А. Коррозионная стойкость муллитокарбидкремниевых огнеупорных композитов.....38

Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Шевчик А. П., Томкович М. В. Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой.....42

Войтович В. А., Шварев Р. Р., Захарычев Е. А., Феоктистова Е. П., Дебердеев Р. Я., Захарычева Н. С. Эффективность применения аппаратов вихревого слоя в процессах измельчения порошковых материалов.....48

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Волосова М. А. Влияние параметров силового воздействия на неоднородность напряжений на границе между нитридной керамикой и TiC-покрытием.....54

ЭКОЛОГИЯ

Аверкова О. А., Логачёв И. Н., Логачёв К. И., Крюков И. В. Методика расчета необходимого расхода аспирируемого воздуха при перегрузке сыпучего материала на телескопических станциях.....60

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Казначеева Н. М. К 90-летию ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного».....66

Abstracts.....71

CONTENTS

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Klyushnikov A. M., Pikulin K. V., Belyaev V. V., Selivanov E. N., Lebed' A. B., Udoeva L. Yu. Periclase-chromite refractories structure after the working life in the furnaces for the sulfide raw material processing.....3

RAW MATERIALS

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. Ferro-chromium aluminothermal slags regarded as the multifunctional technogenic feedstock. Part 1. The material composition and properties of the Ferro-chromium slags.....8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

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 12. Composite HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) and some properties of the materials based on them.....15

Zubov V. V., Simisinov D. I., Akhlustina N. V., Khazin M. L., Davydov S. Ya. Parameters defining for the counterblow grinder.....22

HEAT ENGINEERING

Potapova E. N., Manushina A. S., Urbanov A. V. The influence of the kaolin heat treatment on it's properties.....26

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kashcheev I. D., Zemlaynoi K. G., Stepanova K. O. The possibility of alumina-silicate aggregates production based on kaolin and technological wastes.....31

Zaitsev S. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Varenikova T. A., Smirnova M. A. The corrosion resistance of mullite-silicon-carbide refractory composites.....38

Perevislov S. N., Panteleev I. B., Shevchik A. P., Tomkovich M. V. Microstructure and mechanical properties of the SiC-materials sintered in liquid phase with the finely dispersed agent.....42

Voitovich V. A., Shvarev R. R., Zakharychev E. A., Feoktistova E. P., Deberdeev R. Ya., Zakharycheva N. S. The efficiency of the vortex layer plants using when powder-like materials grinding.....48

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. The characteristics of the force loading influence on the interface strain heterogeneity between the nitride ceramics and TiC-coating.....54

ECOLOGY

Averkova O. A., Logachev I. N., Logachev K. I., Kryukov I. V. The computing technique for the aspirated air output calculation in course of the loose materials reloading at the telescoping-type sites.....60

INFORMATION

Martynenko V. V., Primachenko V. V., Kaznacheeva N. M. On the occasion of 90th anniversary of the Public Join-Stock Company «A. S. Brezhnev's Ukrainian Scientific and Research Institute of Refractories».....66

Abstracts.....71

А. М. Клюшников[1] (✉), **К. В. Пикулин**[1], к. т. н. **В. В. Беляев**[2], д. т. н. **Е. Н. Селиванов**[1], д. т. н. **А. Б. Лебедь**[3], к. т. н. **Л. Ю. Удоева**[1]

[1] *ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия*
[2] *ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., Россия*
[3] *НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., Россия*

УДК 666.762.453.043.1:669.331

СТРУКТУРА ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОСЛЕ СЛУЖБЫ В ПЕЧАХ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ

Изучены химический и минеральный составы периклазохромитовых огнеупоров до и после отработки межремонтного срока в футеровке печи, перерабатывающей сульфидное сырье. Показано, что запыленные газы воздействуют на состав и структуру огнеупоров; происходит насыщение поверхностного слоя компонентами пыли и газа. Медь, цинк и свинец проникают на глубину до 5 мм, в то время как повышенное содержание серы, связанное с образованием сульфатов $Fe_{12}S_{11}O_{51}$, $MgSO_4$ и $PbSO_4$, прослежено в слое толщиной 20 мм. Отработавшие огнеупоры могут быть использованы для выполнения футеровочных работ в неответственных узлах тепловых агрегатов и печей, а также как огнеупорный порошок для изготовления торкрет-масс.

Ключевые слова: *периклазохромитовые огнеупоры, сернистый ангидрид, плавильные печи, сульфат магния.*

ВВЕДЕНИЕ

На ряде металлургических предприятий Уральского региона медные концентраты перерабатывают по схеме, включающей их обжиг, отражательную плавку огарка и конвертирование штейна. Плавка ведется при сжигании энергоносителя в окислительных условиях с коэффициентом избытка воздуха α = 1,05÷1,10 при температуре в рабочем пространстве печи 1300–1500 °С. Загружаемый в печь огарок крупностью менее 0,1 мм содержит продукты частичного окисления концентрата и флюсы: Cu_2S, FeS_2, Cu_5FeS_4, $CuFeS_2$, ZnS, PbS, As_2S_3, Sb_2S_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, CuO, Cu_2O, SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, $PbSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CuFeO_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$. В ходе плавки образуются штейн, шлак и отходящие газы. В газовой фазе присутствуют N_2, SO_2, SO_3, O_2, CO, CO_2, возгоняемые металлы и соединения, а также твердые частицы шихты [1, 2].

Ранее проводилось детальное изучение результатов воздействия на хромомагнезитовые огнеупоры футеровки отражательных печей агрессивных продуктов плавки медных концентратов [2]. Основное внимание при изучении стойкости огнеупоров уделено их взаимодействию со шлаковыми [3, 4], металлическими [5] и штейновыми расплавами [4, 6]. Разрушение огнеупоров рассматривают [7] с точки зрения их растворения при контакте со шлаками, термического скалывания за счет большого числа теплосмен или пропитывания шлаками (штейнами) с последующей утратой потребительских свойств в связи с образованием фаз, имеющих весьма различающиеся коэффициенты термического расширения (КТР). Ряд работ посвящен оценке влияния печных газов на деградацию свойств магнезиальных огнеупоров, однако этот вопрос рассмотрен без учета пылевой составляющей газовой фазы [8] или в сочетании с действием расплавов применительно к конкретным пирометаллургическим агрегатам [5, 9]. В связи с этим требуют уточнения особенности совместного воздействия на футеровку медеплавильных печей коррodиентов, находящихся в газообразном состоянии и в виде аэрозолей.

В настоящей статье рассмотрены некоторые аспекты изменения состава и свойств периклазохромитовых огнеупоров, работающих в среде запыленных сернистых (до 3,5 об. % SO_2) газов, отвечающих плавке в отражательных печах продуктов обжига медных концентратов. Цель работы — оценка изменений в химическом и фазовом составах огнеупоров в зонах футеровки (стены и свод), не контактирующих с расплавами.

✉
А. М. Клюшников
E-mail: amk8@mail.ru

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования взяты образцы периклазохромитовых изделий марки М-ПХС-2 до и

после межремонтного цикла. Образцы исследовали методами химического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Пробы материала отбирали высверливанием с глубины 0–2, 2–5, 5–10 и 10–20 мм от поверхности. Для получения минералографических и микрорентгеноспектральных данных от отработавшего огнеупора был отделен фрагмент, представляющий собой пирамиду, образованную тремя гранями изделия (рис. 1).

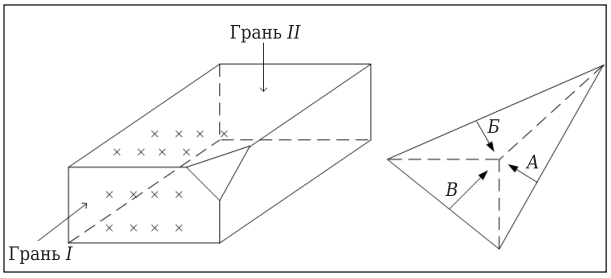


Рис. 1. Точки отбора разноглубинных проб и направления (*А*, *Б* и *В*) электронного зондирования по поверхности углового среза изделия

Химический состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре «S4 Explorer», фазовый состав — на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2» (Cu K_α-излучение) с идентификацией фаз по базе данных ICDD 2013. Элементный состав фаз оценивали микрорентгеноспектральным методом на растровом электронном микроскопе «JSM-59000 LV» и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре «Oxford Inca Energy 200». Сканирование вели по внутренней поверхности (срезу) изделия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе анализа данных о химическом составе (табл. 1) отмечено соответствие как исходного, так и отработавших срок службы образцов требованиям к периклазохромитовым изделиям марки ПХСУ, применяемым для кладки свода печи, по таким показателям, как массовая доля MgO и Cr_2O_3. Близки к регламентируемым показатели содержания SiO_2, CaO и Al_2O_3. Следует отметить, что массовая доля железа в образцах находится на высоком уровне и составляет (в пересчете на Fe_2O_3) от 8,7 до 11,8 %. Такое содержание этого элемента присуще изделиям, поставляемым заводом-изготовителем, что отрицательно влияет на технологические свойства огнеупоров.

Изменение химического состава по глубине отработавшего огнеупора (рис. 2, *а*, *б*) указывает на значительные колебания по содержанию примесей (серы, меди, цинка и свинца), количество которых нормативными требованиями не регулируется. Так, на глубине 2 мм от поверхности огнеупора (грань *I*) содержание меди составляет 0,22 %, свинца 0,67 %, цинка 0,11 %. На глубине 10 мм массовая доля цветных металлов снижается до значений, не превышающих 0,05 %, а в 20 мм от поверхности остаются лишь следы примесей. Подтверждены данные [5, 8] о взаимодействии компонентов периклазохромитовых огнеупоров с сернистым ангидридом. Если на глубине 2 мм от поверхности огнеупора (грань *I*) содержание серы достигает 5,7 %, то на глубине 20 мм оно снижается до 0,4 % (см. рис. 2). Массовая доля $Fe_{общ}$ и SiO_2 сохраняет высокие значения (9 % Fe_2O_3 и 5 % SiO_2) во всех исследованных зонах.

Для грани *II* отработавшего огнеупора тенденция изменения содержания перечисленных примесей сохраняется (см. рис. 2, *в*, *г*). При этом на фоне меньшего проникновения в огнеупор серы, объясняемого ограниченностью контакта с пылегазовой фазой из-за особенностей его пространственного расположения в кладке печи, прослеживается неравномерность химического состава по $Fe_{общ}$ и SiO_2.

Таблица 1. **Химический состав огнеупора* до и после службы в кладке печи**

Глубина отбора пробы (см. рис. 1)	Содержание, мас. %										Основные фазы
	MgO	Cr_2O_3	$Fe_{общ}$	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Cu	Zn	Pb	S	
До службы											
<2 мм от грани *I*	68,4	11,7	7,6	3,0	1,7	3,4	0,04	0,03	–	0,02	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$
2–20 мм от грани *I*	67,5	12,3	8,3	2,6	1,8	3,1	0,03	0,03	–	0,01	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$
<2 мм от грани *II*	68,8	11,9	7,4	2,8	1,7	3,6	0,03	0,03	–	0,02	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$
2–20 мм от грани *II*	68,8	11,0	7,0	3,7	2,2	3,4	0,02	0,02	–	0,01	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$
После службы											
<2 мм от грани *I*	53,2	11,1	6,8	4,9	2,9	2,6	0,22	0,11	0,67	5,70	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $MgSO_4$, $Fe_{12}S_{11}O_{51}$
2–5 мм от грани *I*	62,5	11,2	6,8	4,9	2,9	2,7	0,07	0,04	0,05	2,35	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $MgSO_4$
5–10 мм от грани *I*	65,7	12,2	6,8	4,5	2,7	3,1	0,03	0,03	–	0,70	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
10–20 мм от грани *I*	66,7	10,7	6,2	5,6	2,9	3,7	–	–	–	0,40	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $CaMgSiO_4$
<2 мм от грани *II*	67,8	11,3	6,6	4,5	2,7	3,2	0,04	0,02	–	0,33	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $MgSO_4$
2–5 мм от грани *II*	66,5	11,7	6,9	5,2	3,1	3,0	0,03	0,02	–	0,23	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
5–10 мм от грани *II*	65,6	12,3	7,1	5,2	3,1	3,0	0,03	0,03	–	0,10	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
10–20 мм от грани *II*	64,7	11,9	7,0	6,1	3,5	3,0	–	–	–	0,10	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $CaMgSiO_4$

* В исходном образце содержится, мас. %: до 0,2 TiO_2, 0,2 V_2O_5, 0,5 Na_2O, 0,1 MnO.

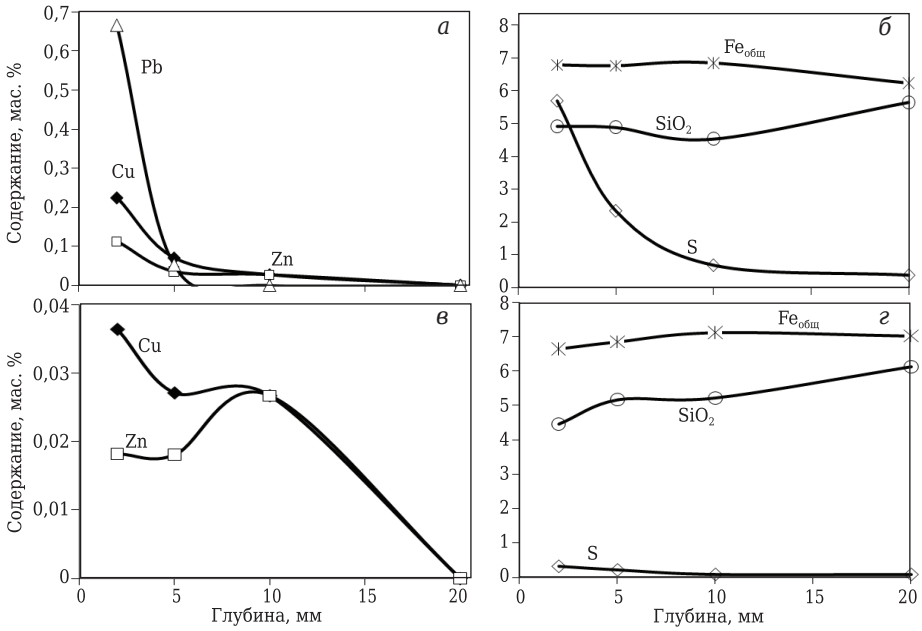


Рис. 2. Изменение содержаний ряда компонентов в глубину от граней *I* (*а*, *б*) и *II* (*в*, *г*) образца огнеупора после службы в кладке печи

Массовая доля MgO и Cr_2O_3 сохраняется на уровне их содержания в исходном изделии.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) подтвердили, что образцы состоят из периклаза и хромшпинелидов переменного состава $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$. Заметного различия по макрокомпонентам огнеупоров до и после службы в кладке печи не выявлено. Основная фаза (хромшпинелид) изменяется по составу за счет изоморфного замещения Mg^{2+} на Fe^{2+}, причем содержание железа уменьшается от 7,4 до 6,2 абс. % по мере продвижения вглубь образца. По данным [2], внедрение Fe^{2+} в катионную подрешетку хромшпинелидов является причиной разбухания зерен, что ведет к растрескиванию изделия. В процессе эксплуатации огнеупора за счет взаимодействия входящих в него компонентов происходит образование гроссуляра $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ и монтичеллита $CaMgSiO_4$. До глубины 5 мм (грань *I* отработавшего изделия) прослеживаются рефлексы $MgSO_4$, синтез которого можно объяснить [2, 8, 10] проникновением печного газа по трещинам и межзеренным границам вглубь огнеупора и взаимодействием сернистого ангидрида с периклазом по реакции $MgO + SO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow MgSO_4$. По грани *II* сульфат магния обнаружен лишь до глубины 2 мм. Кроме того, выявлена фаза состава $Fe_{12}S_{11}O_{51}$ ($6Fe_2O_3 \cdot 11SO_3$), образование которой возможно в результате реакций между компонентами огнеупора и пылегазовыми потоками в поровом пространстве: $FeO_x + SO_2 + O_2 \rightarrow Fe_{12}S_{11}O_{51}$ и $Mg(Cr,Fe)_2O_4 + SO_2 + O_2 \rightarrow Fe_{12}S_{11}O_{51} + MgCr_2O_4$. На поверхности образца выявлены также рефлексы англезита $PbSO_4$, который, являясь одним из продуктов обжига медного концентрата, вносится с пылью в межзеренное пространство огнеупора и оседает в его порах.

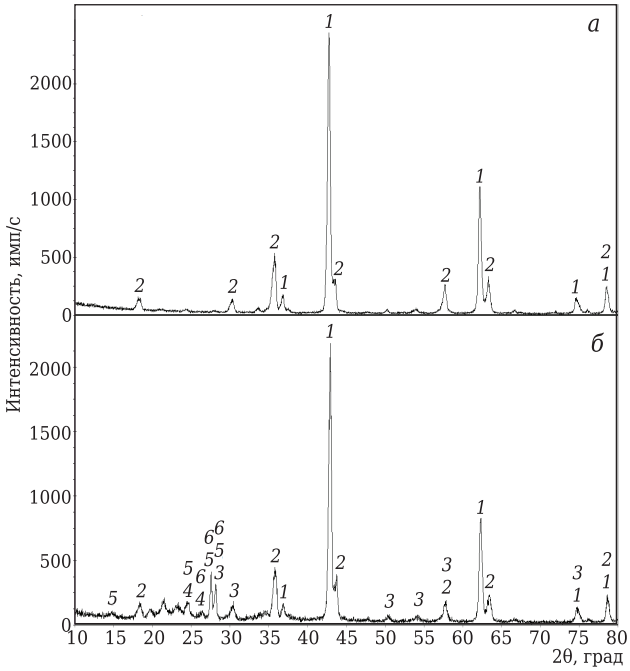


Рис. 3. Дифрактограммы образцов огнеупоров до (*а*) и после службы в кладке печи (*б*): *1* — MgO; *2* — $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$; *3* — $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$; *4* — $MgSO_4$; *5* — $Fe_{12}S_{11}O_{51}$; *6* — $PbSO_4$

Энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) образца отработавшего изделия по направлению *А* показывает (рис. 4, табл. 2), что его основу составляют твердые растворы на основе периклаза и хромшпинелидов переменного состава $(Mg,Fe)(Cr,Fe,Al)_2O_4$, в которых обогащенные MgO агрегатные зерна (1,5–2,0 мм) содержат небольшие (0,2–0,5 мм) включения, близкие по составу к $FeCr_2O_4$. На поверхности зерен обнаружено повышенное содержание серы, связанное с образованием $MgSO_4$.

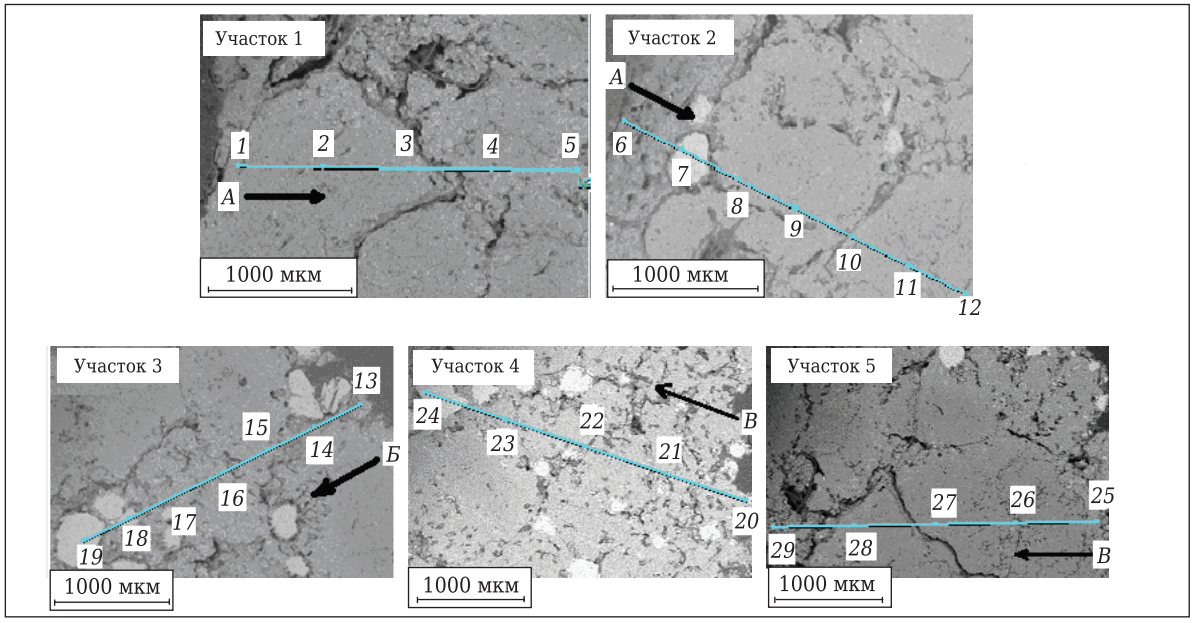


Рис. 4. Микроструктура и точки *1–29* ЭДС анализа по направлениям *А*, *Б* и *В* (см. рис. 1) от поверхности образца огнеупора после службы в кладке печи

Таблица 2. **Состав фаз в точках локального ЭДС-анализа (см. рис. 4)**

Точка	Содержание, мас. %							Фазы (расчет)
	Mg	Al	Si	Ca	Cr	S	Fe	
1	22,8	2,9	5,5	15,4	7,8	–	9,2	33 $CaMgSiO_4$, 28 MgO, 17 $FeCr_2O_4$, 9 $CaAl_2O_4$, 7 CaO, 7 Fe_3O_4
2	54,3	2,5	–	0,3	3,3	–	–	71 MgO, 22 $MgCr_2O_4$, 5 $MgAl_2O_4$, 2 $CaAl_2O_4$
3	47,9	1,9	–	–	5,3	–	7,1	70 MgO, 10 $FeCr_2O_4$, 15 Fe_3O_4, 5 $MgAl_2O_4$
4	46,1	2,5	0,1	0,3	6,1	–	7,4	75 MgO, 12 $FeCr_2O_4$, 7 $MgAl_2O_4$, 6 Fe_3O_4
5	45,8	2,0	–	0,3	7,0	–	7,5	74 MgO, 15 $FeCr_2O_4$, 7 Fe_3O_4, 5 $MgAl_2O_4$
6	29,0	1,3	–	–	–	18,1	3,4	68 $MgSO_4$, 25 MgO, 6 $FeAl_2O_4$, 1 Fe_3O_4
7	6,4	4,6	–	0,3	46,8	–	9,2	50 $MgCr_2O_4$, 37 $FeCr_2O_4$, 9 Al_2O_3, 4 Cr_2O_3
8	43,8	2,1	–	–	7,6	–	9,6	71 MgO, 16 $FeCr_2O_4$, 7 Fe_3O_4, 6 $MgAl_2O_4$
9	48,7	2,0	–	–	4,1	–	7,4	79 MgO, 8 $FeCr_2O_4$, 7 Fe_3O_4, 5 $MgAl_2O_4$
10	45,0	2,7	–	–	5,9	–	9,1	73 MgO, 13 $FeCr_2O_4$, 8 Fe_3O_4, 7 $MgAl_2O_4$
11	51,8	2,4	–	–	–	–	7,5	85 MgO, 8 $FeAl_2O_4$, 7 Fe_3O_4
12	48,3	1,9	–	–	4,3	–	7,9	79 MgO, 9 $FeCr_2O_4$, 8 Fe_3O_4, 4 $MgAl_2O_4$
13	41,4	2,0	–	–	9,9	–	10,2	67 MgO, 21 $FeCr_2O_4$, 6 Fe_3O_4, 5 $MgAl_2O_4$
14	42,4	2,8	–	–	8,7	–	9,0	68 MgO, 19 $FeCr_2O_4$, 6 Fe_3O_4, 8 $MgAl_2O_4$
15	41,5	2,6	–	–	8,7	–	10,5	67 MgO, 19 $FeCr_2O_4$, 7 $MgAl_2O_4$, 4 Fe_3O_4
16	33,9	2,4	–	0,3	13,7	–	14,8	57 MgO, 31 $FeCr_2O_4$, 7 $MgAl_2O_4$, 5 Fe_3O_4
17	22,8	3,9	–	–	23,2	–	16,3	51 $FeCr_2O_4$, 36 MgO, 11 $MgAl_2O_4$, 2 Fe_3O_4
18	7,7	7,0	–	0,3	42,5	–	9,0	36 $FeCr_2O_4$, 36 $MgCr_2O_4$,18 $MgAl_2O_4$, 10 Cr_2O_3
19	7,4	5,3	0,3	0,3	43,5	–	10,1	41 $FeCr_2O_4$, 25 $MgCr_2O_4$, 17 $MgAl_2O_4$, 16 Cr_2O_3
20	22,7	0,6	18,6	14,8	–	–	0,5	50 $CaMgSiO_4$, 36 Mg_2SiO_4, 12 MgO, 1 $FeAl_2O_4$
21	2,1	–	–	0,4	2,0	0,6	50,6	53 Fe_3O_4, 42 $FeCr_2O_4$, 3 MgO, 1 $CaSO_4$, 1 $MgSO_4$
22	14,7	0,6	1,2	9,1	4,3	–	3,7	45 $MgSO_4$, 31 $CaSO_4$, 15 MgO, 9 $FeCr_2O_4$, 2 Fe_3O_4
23	8,4	1,7	–	3,9	29,8	1,1	24,2	64 $FeCr_2O_4$, 11 Fe_3O_4, 13 MgO, 5 $MgAl_2O_4$, 4 $CaSO_4$, 4 CaO
24	7,8	4,6	–	–	44,8	–	10,0	40 $FeCr_2O_4$, 38 Cr_2O_3, 12 $MgAl_2O_4$, 10 MgO
25	42,7	2,9	0,2	–	7,9	–	9,1	70 MgO, 17 $FeCr_2O_4$, 9 $FeAl_2O_4$, 4 Fe_3O_4
26	17,1	1,1	10,5	16,7	0,3	6,3	5,8	34 $CaMgSiO_4$, 30 Mg_2SiO_4, 26 $CaSO_4$, 8 Fe_3O_4, 2 MgO
27	52,6	2,2	–	1,0	1,1	–	4,5	84 MgO, 6 $MgAl_2O_4$, 5 $CaFe_2O_4$, 3 Fe_3O_4, 2 $FeCr_2O_4$
28	47,8	2,1	–	–	5,4	–	6,9	79 MgO, 12 $FeCr_2O_4$, 7 $FeAl_2O_4$, 1 Fe_3O_4
29	11,9	6,5	–	0,4	27,4	1,2	18,9	58 $FeCr_2O_4$, 15 MgO, 6 Fe_3O_4, 5 $MgAl_2O_4$, 5 $MgSO_4$

В образце обнаружен монтичеллит $CaMgSiO_4$, который входит в состав цемента [2], связывающего зерна периклаза. Результаты ЭДС-анализа по направлению *Б* также выявили преобладание твердых растворов оксидов на основе периклаза и хромшпинелидов, однако в этом направлении их зерна, расположенные по границам насыщенных MgO трещиноватых массивов (0,5–2,0 мм), имеют меньшие размеры (0,1–0,3 мм) и встречаются в большем количестве. В направлении *В* на фоне аналогичной структуры выявлен отмеченный ранее [2] рост массовой доли серы в глубину от поверхности. Ее высокое содержание (до 6 %) связано с микротрещинами и объясняется образованием $MgSO_4$ и $CaSO_4$ [2, 8] в ходе взаимодействия газовой фазы с MgO и CaO.

Таким образом, обобщение результатов измерений, выполненных различными методами, позволяет заключить, что отработавшие срок службы в футеровке свода и стен печи периклазохромитовые огнеупоры, не контактировавшие со штейношлаковыми расплавами, сохраняют первоначальный внешний вид, но претерпевают изменения в химическом и фазовом составах. Содержание в них основных компонентов на глубине до 20 мм не вполне соответствует требованиям нормативных документов, регламентирующих химический состав высокоогнеупорных материалов для футеровки печей и конвертеров цветной металлургии. В процессе эксплуатации в кладке печи огнеупоры фактически подвергаются обжигу в агрессивной пылегазовой среде, в результате чего происходят насыщение поверхностного слоя вредными примесями и их миграция в глубокие слои огнеупора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе эксплуатации в кладке печи периклазохромитовые огнеупорные изделия подвержены некоторым структурным и химическим изменениям. Массовая доля MgO, Cr_2O_3, SiO_2, CaO и Al_2O_3 меняется незначительно. Рабочая поверхность огнеупора насыщается цветными металлами и серой, содержание которых достигает максимальных значений (мас. %: 0,22 Cu; 0,67 Pb; 0,11 Zn и 5,7 S) на глубине около 2 мм. На глубине 20 мм количество цветных металлов снижается (до следов), однако повышенный уровень загрязнения серой (до 0,4 %) сохраняется.

Основными фазами огнеупоров являются периклаз и хромшпинелиды. В процессе эксплуатации огнеупора преобладание этих фаз сохраняется, однако их высокотемпературное взаимодействие между собой ведет к увеличению количества гроссуляра и монтичеллита, а с аэрозолями шихты — к некоторому обогащению огнеупора железом. Действие печных газов является причиной появления в образцах сульфатов — $MgSO_4$ и $Fe_{12}S_{11}O_{51}$. За счет пыли и возгонов в поры изделий вносится $PbSO_4$.

Комплексное действие высокотемпературных серосодержащих технологических газов, возгонов и пыли огарка медных концентратов является основной причиной деградации огнеупорной кладки отражательных печей, не контактирующей с расплавами. Изменение состава огнеупоров предполагает отклонения в теплофизических и механических характеристиках, что требует дополнительных исследований.

Библиографический список

1. ***Ванюков, А. В.*** Комплексная переработка медного и никелевого сырья: учебник для вузов / *А. В. Ванюков, Н. И. Уткин*. — Челябинск : Металлургия, Челяб. отд., 1988. — 432 с.

2. Огнеупорное производство : справочник : в 2 т. Т. 2 ; под ред. Д. И. Гавриша. — М. : Металлургия, 1965. — 584 с.

3. ***Щекина, Т. И.*** Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов / *Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко* [и др.] // Новые огнеупоры. — № 11. — 2014. — С. 31–43.

Shchekina, T. I. Comparative study of chromite-periclase and periclase-carbon refractory stability during reaction with nickel production melts (experimental data). 1. Behavior of chromite-periclase refractories in the presence of metal-slag and slag melts / *T. I. Shchekina, A. M. Batanova, T. N. Kurbyko* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 526–528.

4. ***Кожин, В. Г.*** Повышение стойкости футеровки пирометаллургических агрегатов ОАО «Святогор» / *В. Г. Кожин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 22–25.

Kozhin, V. G. Improving the refractory lining durability of pyrometallurgical plants in service at the Svyatogor Joint-Stock Co / *V. G. Kozhin, V. V. Belyaev, E. N. Selivanov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 228–231.

5. ***Кильский, А.*** Изучение коррозии периклазохромитовых огнеупоров для футеровки медеплавильных конвертеров / *А. Кильский, Л. Обшинска, Й. Мондкевич* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 11/12. — С. 73–76.

6. ***Селиванов, Е. Н.*** Пропитывание периклазохромитовой футеровки никелевым штейном / *Е. Н. Селиванов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1995. — № 6. — С. 28, 29.

Selivanov, E. N. Impregnation of a periclase-chromite lining with nickel matte / *E. N. Selivanov* // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 6. — P. 191–193.

7. ***Кащеев, И. Д.*** Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / *И. Д. Кащеев*. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.

8. ***Fotoyi, N. Z.*** Interaction of MgO–MgR_2O_4 (*R*: Al, Cr, Fe) with SO_2-containing gasses / *N. Z. Fotoyi, R. H. Eric* // Southern African Institute of Mining and Metallurgy. — Johannesburg, 6–9 March 2011. — P. 373–388.

9. ***Аксельрод, Л. М.*** Исследование износа хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства // *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев, В. Л. Нечунаев* // Цветные металлы. — 2016. — № 12. — С. 14–19.

10. ***Аксельрод, Л. М.*** Износ хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства / *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 5–11.

Aksel'rod, L. M. Chromite-periclase refractory wear in zinc production waelz kiln reaction zone / *L. M. Aksel'rod, T. V. Yarushina, I. G. Maryasev* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 563–568. ■

Получено 26.04.17
© А. М. Клюшников, К. В. Пикулин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов, А. Б. Лебедь, Л. Ю. Удоева, 2017 г.

Д. э. н. **В. М. Рытвин**[1], д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**[2] (✉),
к. т. н **А. А. Пономаренко**[2], **С. И. Гильварг**[1]

[1] *АО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия*
[2] *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия*

УДК 666.168.054.82.017

ФЕРРОХРОМОВЫЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЕ ШЛАКИ — ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ. Часть 1. Вещественный состав и свойства феррохромовых шлаков

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований феррохромовых алюминотермических шлаков, проводимых на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами статьи. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования феррохромового шлака.

Ключевые слова: *феррохромовый алюминотермический шлак, техногенное сырье, самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ).*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРОХРОМОВЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Принципиальным отличием химического состава феррохромового шлака (табл. 1) от шлака металлического хрома является высокое содержание MgO (до 25 мас. %), что предопределяет преобладание в его фазовом составе магнезиальношпинельной фазы. Основной фазовый состав феррохромового алюминотермического шлака может быть описан трехкомпонентной системой $MgO–CaO–Al_2O_3$ [1] (рис. 1).

По физическому состоянию, макро- и микростроению, вещественному составу и свойствам

Таблица 1. **Химический состав феррохромого шлака в период 1958–2009 гг., мас. %**

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MgO	FeO (Fe_2O_3)	R_2O	Прочие	Примечание	Год производства
0,64	66,98	Не опр.	Следы	9,52	1,86	3,12	–	Безуглеродистый	1957
1,12	77,06	9,12	0,26	8,06	(1,02)	3,82	$\Delta m_{прк}$ = 0,66	Азотированный	1959
0,74	72,54	10,59	1,37	12,26	(0,37)	1,76	–	Безуглеродистый	1959
0,32	70,37	14,30	–	13,12	(0,42)	1,18	$\Delta m_{прк}$ = +0,08	–	1960
0,81	75,80	9,76	–	11,40	(0,43)	1,57	$\Delta m_{прк}$ = +0,28	–	1960
0,7	67,1	13,40	13,4	10,1	1,7	Не опр.	–	Внепечной	1962
0,8	59,6	2,42	Не опр.	22,8	0,9	3,1	–	Электропечной	1962
0,9	77,6	8,71	» »	7,6	1,3	3,8	–	Азотированный	1962
1,05	52,68	8,85	16,37	19,42	2,40	Не опр.	–	Электропечной	1968
0,5–2,0	50–60	3–9	13–20	14–18	1,0–2,0	» »	–	»	1968
Не опр.	50–60	2–7	13–25	15–25	1,0–2,5	» »	–	–	1972
0,8–1,8	52–60	3,6–8,0	18–20	10–14	0,5–4,5	» »	–	–	1972
5,84	54,96	5,9	17,71	14,51	1,7	» »	–	–	1972
1,20	72,40	11,56	0,18	12,10	1,67	2,40	–	–	1973
1,10	77,50	8,92	0,12	8,46	1,28	3,84	–	–	1973
0,69	78,56	9,68	0,16	7,31	0,98	4,10	–	–	1973
5,0	46,5	13,1	17,8	17,0	(0,6)	Не опр.	–	–	2006
0,7	57,3	6,5	18,1	16,4	(0,8)	» »	–	Отвальный	–
2,19	54,5	17,7	4,22	24,9	0,23	» »	MnO (0,15)	Самораспа-	2009
2,21	55,0	13,2	4,02	24,7	0,34	» »	TiO_2 (0,17)	дающийся по	2009
6,51	40,5	9,75	15,0	28,3	0,32	» »	MnO (0,16)	фракциям*	2009
20,4	24,6	1,21	40,5	13,1	0,09	» »	TiO_2 (0,23)		2009
10,1	41,0	7,53	18,1	21,9	0,19	» »	TiO_2 (0,14)	Валовая проба	2009

* Шлаки производства 2009 г. являются самораспадающимися.

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

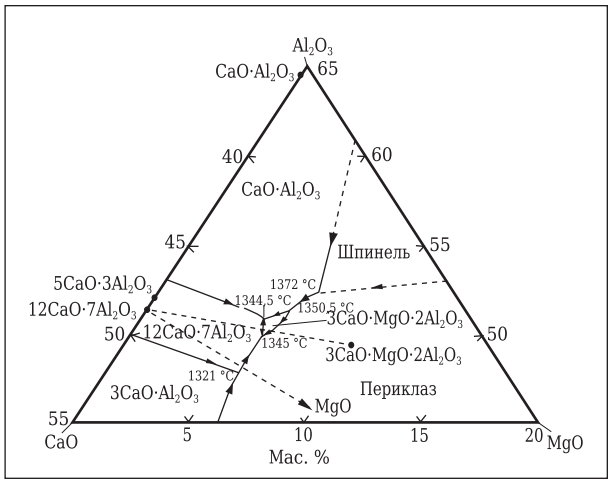


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–CaO–Al_2O_3 (по Манджумдару) [1]

феррохромовые алюминотермические шлаки подразделяются на две группы: монолитные (камневидные) и зернисто-порошкообразные (самораспадающиеся). Монолитные шлаки представляют собой прочный плавленый материал с низким содержанием SiO_2 (<3,0 %), розового цвета, с характерной порфировой макро- и микроструктурой. Самораспадающиеся шлаки являются продуктом силикатного распада затвердевшего горячего шлакового материала в процессе медленного охлаждения, содержат более 3,0 % SiO_2 при соотношении CaO/SiO_2 не менее 1,8. Минеральный состав феррохромовых шлаков приведен в табл. 2.

В связи с высоким содержанием Al_2O_3 (50–85 %) и повышенной тугоплавкостью многие разновидности шлаков алюминотермического производства металлов и сплавов представляют большой практический интерес, прежде всего как техногенное минеральное огнеупорное сырье [2–4]. Преобладающее большинство алюминотермических шлаков является не только ценным огнеупорным сырьем, но и перспективным исходным материалом для производства широкого ассортимента продукции [5, 6].

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА МОНОЛИТНЫХ ФЕРРОХРОМОВЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Наиболее полное петрографическое исследование монолитных шлаков безуглеродистого феррохрома, выплавленного внепечным и электропечным способами, выполнено в 1970-х годах в институте НИИМ (г. Челябинск) [10]. Был определен химический состав валовых проб шлаков, детально изучен минеральный состав, исследована микроструктура, установлены последовательность кристаллизации минеральных фаз и генезис металлических включений в различных минералах. Большое внимание было уделено природе металлических включений и механизму их образования в результате распада низших оксидов хрома при охлаждении шлака. Выявлено резкое различие вещественного состава шлака, получаемого различными способами.

Внепечные феррохромовые алюминотермические шлаки

Внепечной способ получения феррохрома характеризуется тем, что в состав шихты, кроме алюминия и хромитового концентрата, вводится

Таблица 2. **Минеральный состав шлака феррохрома в период 1958–2009 гг., мас. %**

Щелочной β-глинозем ($R_2O·11(Al, Cr)_2O_3$)	Шпинель ($Mg(Al,Cr)_2O_4$)	Майенит ($12CaO·7Al_2O_3$)	Шенноит (γ-Ca_2SiO_4)	Мервинит ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$)	Периклаз	Металл (Fe, Cr)	Примечание
52,3	40,1	–	–	–	–	7,6	Безуглеродистый
55	45	–	–	–	–	Не опр.	феррохром
55–58	30–45	–	–	–	–	7–10	То же
72–76	14–16	–	–	–	–	2–3	Стекло (2–3 мас. %)
–	52	32	–	10*[4]	5,0	1,0	Корунд (2–3 мас. %)
25–30*[1]	40–55	15–20	–	5–7*[4]	–	1,0–1,5	Безуглеродистый
30–40*[2]	40–55	10–25*[3]	–	–	Не опр.	1–2	Электропечной
–	50–55	30–35	–	10*[4]	5–7	Не опр.	Безуглеродистый
10*[1]	50	38	–	–	Не опр.	» »	Электропечной
50–55	40–45	–	–	1,0–1,5*[4]	–	1,0–1,5	Безуглеродистый
70–75	25–30	–	–	1,0	–	1,0	Азотированный
90–95	5–10	–	–	0,5	–	1,0	»
–	54,8	28,5	–	–	5,6	2,0	Электропечной
15–20*[1]	62–65	12–17	–	–	–	5–7	Текущий
–	55–60	30–35	–	–	–	2–3	Отвальный
–	88,0	0,3*[3]	6,1	0,5	0,1	5,0	Фракция 1,5–0,1 мм
–	18,2	19,3*[3]	53,1	4,6	4,5	0,3	Фракция <0,05 мм
–	60,0	6,2*[3]	23,5	5,0	3,8	1,5	Валовая проба

*[1] Указано содержание $CaAl_2O_4$, мас. %.
*[2] Указано содержание $CaAl_7O_4$, мас. %.
*[3] Указано суммарное содержание майенита и $CaAl_2O_4$, мас. %.
*[4] Указано содержание стекла, мас. %.

натриевая селитра $NaNO_3$ и процесс осуществляется в специальных плавильных шахтах (горнах) [10]. В шлаках содержится от 7 до 13 мас. % MgO. Поэтому наряду с щелочным β-глиноземом, составляющим основную массу шлаков, в них содержится значительное количество хромовой шпинели $(Mg,Fe)O\cdot(Al,Cr)_2O_3$. Химический и минеральный составы шлаков представлены в табл. 3 и 4. Последовательность кристаллизации в этих шлаках: хромовая шпинель → щелочной β-глинозем $Na_2O\cdot(11–12)Al_2O_3$ + хромовая шпинель → скелетные кристаллы металла → хромгерцинит $FeO\cdot(Al, Cr)_2O_3$ → стекло.

Хромовая шпинель присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен неправильной формы, обычно заметно резорбированных. Их размер колеблется от 0,2 до 1,0 мм. Часто шпинель образует тесные (типа импликационных) срастания со щелочным β-глиноземом. В этих случаях кристаллы β-глинозема ориентируются таким образом, что ветви скелетных кристаллов шпинели оказываются заключенными внутри трещин спайности β-глинозема. В проходящем свете зерна шпинели обладают розовато-красным (иногда с бурым оттенком) цветом, с показателем преломления N = = 1,740÷1,767, содержат от 10 до 25 % магнохромитовой молекулы $MgO\cdot Cr_2O_3$. Внутри зерен шпинели иногда наблюдаются мелкие (0,05–0,10 мм) каплевидные частицы металла.

Щелочной β-глинозем представлен тонкопластинчатыми кристаллами с весьма совершенной спайностью по грани (001). Большинство зерен β-глинозема окрашено в зеленый цвет с ярко выраженным плеохроизмом от зеленовато-желтого (по N_e) до густо-зеленого (по N_0). В малых количествах встречаются почти бесцветные зерна β-глинозема. Показатель преломления β-глинозема, как и в шлаках металлического хрома, непостоянен и колеблется в пределах от N_0 = = 1,675 до N_e = 1,745. У преобладающей массы зерен β-глинозема N_0 = 1,697÷1,710. Как правило, периферийные зоны кристаллов окрашены интенсивнее и имеют более высокое светопреломление. В некоторых зернах β-глинозема наблюдаются включения металла. Судя по данным химического анализа (см. табл. 3), в шлаках можно было предположить значительно большее содержане шпинельной фазы. Однако часть MgO, по-видимому, вошла в состав щелочного β-глинозема.

Стеклофаза (голубовато-синего цвета с N = = 1,570÷1,590) заполняет промежутки между кристаллами щелочного β-глинозема. Обычно стекло содержит большое количество мелких скелетных кристаллов металла и шпинельной фазы. Характерно, что шпинельная фаза, кристаллизующаяся в виде скелетных и дендритовидных кристаллов в стекле, в отличие от крупных кристаллов хромовой шпинели, имеет красно-бурую окраску (почти непрозрачна), в некоторых участках шлака с зеленоватым оттенком (N = 2,04÷0,01). По-видимому, состав этой шпинели близок к составу хромгерцинита $FeO\cdot(Al,Cr)_2O_3$. Шпинель образуется после кристаллизации дендритов металлической фазы.

Металлическая фаза, количество которой в шлаках составляет 1,0–1,5 об. %, представлена частицами трех типов:

– каплевидными сферической или эллипсовидной формы; обычно частицы заметно деформированы окружающими или вмещающими их минералами;

– булавовидными в зернах щелочного β-глинозема, такими же, как и в шлаках металлического хрома;

– скелетными (дендритовидными) кристаллами.

Из общего числа металлических частиц более половины (~70 %) приходится на долю каплевидных частиц и корольков. Форма этих частиц указывает на то, что к моменту кристаллизации шпинели и β-глинозема они находились в жидком состоянии. Морфология и характер распределения металлических частиц в шлаках свидетельствуют об их неодинаковой природе и позволяет судить о механизме их формирования. Если ме-

Таблица 3. **Химический состав внепечных шлаков от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома**

Феррохром	Содержание, мас. %							
	$Cr_2O_{3\,(общ)}$	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	SiO_2	Na_2O	Σ
Безуглеродистый	11,56	72,40	12,10	1,67	0,18	1,20	2,40	101,51
Азотированный	8,92	77,50	8,46	1,28	0,12	1,10	3,84	101,22
»	9,68	78,56	7,31	0,98	0,16	0,69	4,10	101,48

Таблица 4. **Минеральный состав внепечных шлаков от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома**

Минеральная фаза	Содержание, об. %, и показатели светопреломления шлаков в образцах		
	№ 7	№ 8	№ 9
Шпинель $MgO(Al,Cr)_2O_3$	40–45 (N = 1,750÷1,780)	25–30 (N = 1,760÷1,780)	5–10 (N = 1,745÷1,750)
Щелочной β-глинозем	50–55 (N_0 = 1,710÷1,745)	70–75 (N_0 = 1,697÷1,710)	90–95 (N_0 = 1,700÷1,745)
Хромгерцинит	0,5	0,5	0,5
Металлическая фаза (Cr, Fe)	1,0–1,5	1,0	1,0
Стекло	1,0–1,5	1,0	0,5

таллические частицы каплевидной формы можно считать оставшимися в шлаке корольками, т. е. не успевшими осесть каплями восстановленного феррохрома, то дисперсные включения металла в минералах нельзя отнести к данной разновидности корольков. Строго закономерная ориентировка булавовидных включений указывает на то, что их образование происходило одновременно с кристаллизацией вмещающего минерала. Скелетная (дендритовидная) форма металлических частиц также свидетельствует о их образовании путем кристаллизации непосредственно из шлакового расплава. Содержание оксида хрома закономерно возрастает (о чем свидетельствуют окраска минерала и его показатель преломления) в участках кристаллов корунда и β-глинозема с наибольшим количеством включений металла.

Тесная ассоциация высшего оксида и непосредственно металлических частиц (с признаками, указывающими на их кристаллизацию из оксидного расплава) дает основание заключить, что в данном случае наблюдается явление диспропорционирования низшего оксида на металл и высший оксид. Для закиси хрома эта реакция имеет вид: $3CrO$ (ж) → Cr (т) + Cr_2O_3. Эта реакция является суммарной. Последние данные говорят о двуступенчатом распаде жидкого CrO: $12CrO$ (ж) → $3Cr$ (т) + $3Cr_2O_4$ (т) и $3CrO_4$ (т) → Cr (т) + $4Cr_2O_3$ (т).

Образующийся металлический хром выделяется в виде самостоятельной фазы, а оксид хрома входит в состав кристаллизующихся минералов — шпинели, корунда или β-глинозема.

Электропечные феррохромовые алюминотермические шлаки

Эти шлаки содержат 50–60 % Al_2O_3, 13–25 % CaO, 15–25 % MgO, 1,0–2,5 % FeO, 0,5–2,0 % SiO_2 и от 2 до 7 % Cr (в пересчете на Cr_2O_3). По данным [10], в них присутствуют хромсодержащая шпинель, моноалюминат кальция, пятикальциевый трехалюминат, корольки металла и криптокристаллическое вещество, состав которого не был установлен. Был исследован шлак промышленной плавки безуглеродистого феррохрома. Минеральный состав шлака приведен в табл. 5. Шлак обладает отчетливой порфировидной структурой и состоит из хромсодержащей шпинели (N = 1,744÷0,005), метастабильной фазы α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$, скелетных и дендритовидных кристаллов металла и криптокристаллического вещества, представляющего собой эвтектическую смесь $CaO{\cdot}Al_2O_3$, α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ и MgO. Характер кристаллизации шпинели и периклаза в феррохромовом шлаке такой же, как и в шлаках электропечного производства металлического хрома. Отличительная особенность феррохромового шлака — почти полное отсутствие в нем кубической модификации α-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$. Вслед за периклазом происходит образование метастабильной фазы α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$, причем в этом шлаке N_g = = 1,680±0,003, N_p = 1,675±0,003. По-видимому, в этом шлаке в состав α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ входит также часть SiO_2 и MgO.

Преобладающая часть металлических частиц в шлаке имеет булавовидную форму и находится в зернах хромовой шпинели, располагаясь перпендикулярно к их наружным граням. При выходе из кристалла «булавки» заканчиваются сферической головкой. Это указывает на то, что металлические частицы в момент кристаллизации шпинели были жидкими. По своему характеру они напоминают булавовидные включения в корунде и β-глиноземе в шлаках внепечного производства хрома и образуются также одновременно с кристаллизацией вмещающей их шпинели. В отдельных участках шлака (обычно в верхних, наиболее быстро охлаждающихся) на последних стадиях кристаллизации шпинели образуются твердые металлические частицы в форме дендритовидных кристаллов. Отсутствие оксида хрома в минералах, кристаллизующихся после шпинели, свидетельствует о том, что распад низших оксидов хрома в этих шлаках заканчивается с прекращением кристаллизации шпинели. В остаточных порциях шлакового расплава оксидов хрома (как CrO, так и Cr_2O_3) не обнаружено.

Судя по диаграмме состояния системы $MgO–CaO–Al_2O_3$, начальные стадии кристаллизации шлака идут в условиях, близких к равновесным. Однако на последних этапах кристаллизации вместо образования тройной эвтектики $MgO + MgO{\cdot}Al_2O_3 + CaO{\cdot}Al_2O_3$ происходит кри-

Таблица 5. **Минеральный состав электропечного шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома***

Минеральная фаза	Cr	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	SiO_2
Металл	0,039 2,02	–	–	–	–	–	–
Шпинель	–	0,039 5,91	0,325 33,28	–	0,331 13,25	0,033 2,40	–
Периклаз	–	–	–	–	0,139 5,57	–	–
α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$	–	–	0,142 14,50	0,232 12,95	0,011 0,44	–	0,011 0,65
Криптокристаллическая основная масса	–	–	0,048 4,90	0,061 3,42	0,004 0,16	–	0,007 0,40

* В числителе — молекулярные количества, в знаменателе — массовые доли, %. Общее содержание в шлаке хрома в виде Cr_2O_3 (8,85 %). Приведенные цифры (2,02 и 5,91 %) получены из расчета, что Cr и Cr_2O_3 образовались при распаде CrO.

сталлизация фазы α'-$12CaO{\cdot}7Al_2O_3$. Возможно, в присутствии (помимо MgO, CaO, Al_2O_3) таких примесей, как Cr_2O_3, FeO, SiO_2, область существования $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ значительно расширяется, а моноалюмината кальция сужается.

Таким образом, в результате сравнительных исследований установлен принципиально различающийся минеральный состав шлаков, полученных внепечным и электропечным способами: отсутствие во внепечных шлаках гидравлически активных минералов. В электропечных шлаках, которые преимущественно производят в настоящее время, имеются высокоосновные алюминаты кальция, что и определяет их вяжущие свойства. Главными компонентами шихты для производства алюминотермического феррохрома электропечным способом являются хромовая руда (концентрат), алюминиевый порошок и обожженная известь. При плавке происходят полное расплавление и химическое взаимодействие исходных материалов с образованием двух несмешивающихся расплавов: металлического (феррохром) и поликомпонентного силикатного (шлак). Продуктами затвердевания и кристаллизации алюминотермической плавки являются феррохром, шпинель, кальцийсодержащие силикаты и алюминаты переменного состава. Общая схема химических превращений и кристаллизации в процессе получения феррохрома из рудного сырья может быть представлена в следующем виде:

$$\underbrace{(Mg,Fe)O(Cr,Al,Fe)_2O_4 + Al + CaO}_{\text{Шихта}} \rightarrow \underbrace{[Cr,Fe]}_{\text{Феррохром}} + \underbrace{Mg(Al,Cr)_2O_4}_{\text{Хромсодержащая шпинель}} + \underbrace{m CaO{\cdot}nSiO_2 + m CaO \cdot MgO \cdot nSiO_2 + m CaO \cdot nAl_2O_3}_{\text{Шлак}},$$

Вещественный состав шихты и физико-химические процессы алюминотермической плавки феррохрома определяют химико-минеральный состав и, соответственно, все свойства шлака.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА СОВРЕМЕННЫХ САМОРАСПАДАЮЩИХСЯ ШЛАКОВ

Самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ) в отличие от других монолитных высокопрочных алюминотермических, силикотермических и карботермических шлаков представляет собой зернистый полидисперсный порошковый материал, в котором главные и второстепенные компоненты в различных фракциях распределены очень неравномерно. В табл. 6 приведены химический состав и некоторые свойства валовой пробы и отдельных фракций типичного СФАШ Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Главные флюсующие (снижающие температуру плавления) оксиды — CaO и SiO_2 сконцентрированы в дисперсной фракции (<50 мкм), а высокоогнеупорные — Cr_2O_3, MgO, Al_2O_3, наоборот, сосредоточены в зернистой части СФАШ (>0,5 мм). При этом относительная концентрация флюсующих оксидов в мелкой фракции составляет по SiO_2 20,4/2,19 = 9,3, по CaO 40,5/4,22 = 9,6. Относительное обогащение более крупной фракции составляет по Al_2O_3 54,5/24,6 = 2,2, по MgO 24,9/13,1 = 1,9, по Cr_2O_3 17,7/1,21 = 14,6.

Широкий интервал концентраций оксидов в пофракционных пробах СФАШ обусловлен очень неравномерным содержанием минералов в зависимости от крупности частиц (табл. 7). В валовой пробе и особенно в крупной фракции преобладает шпинель $Mg(Al,Cr)_2O_4$ в виде твердого раствора в системе $MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3$. Кроме хромсодержащей шпинели в СФАШ в значительном количестве содержатся двухкальциевый силикат в виде низкотемпературной модификации γ-Ca_2SiO_4 (аналог шеннонита), а также высокоосновные алюминаты кальция: майенит $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ и моноалюминат кальция $CaO{\cdot}Al_2O_3$, а также мервинит $3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ и периклаз. В небольшом количестве в валовой пробе об-

Таблица 6. **Химический состав и свойства СФАШ**

Проба (фракция, мм)	Содержание, мас. %										Выход фракции, %	Плотность, г/см³	Насыпная плотность, г/см³	Огнеупорность, °С
	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	$\Delta m_{прк}$	Σ				
>0,5	54,5	4,22	24,9	0,23	17,70	2,19	0,14	0,15	<0,10	104,10	14,4	3,85	2,04	>1750
0,5–0,1	55,0	4,02	24,7	0,34	13,20	2,21	0,17	0,16	–	99,80	44,3	3,57	1,85	>1750
0,1–0,05	40,5	15,00	28,3	0,32	9,75	6,51	0,23	0,25	0,87	101,98	11,1	3,45	1,23	Не опр.
<0,05	24,6	40,50	13,1	0,09	1,21	20,40	<0,10	0,17	0,32	100,42	30,2	2,78	0,80	» »
Валовая	41,0	18,10	21,9	0,19	7,53	10,10	0,14	0,12	<0,10	99,18	100,0	3,35–3,39	Не опр.	1530

Таблица 7. **Минеральный состав СФАШ**

Минерал (соединение)	Содержание минерала в пробе (см. табл. 6), мас. %		
	валовой	во фракции 1,5-–0,1 мм	во фракции <0,05 мм
Шпинель, легированная оксидом хрома $Mg(Al, Cr)_2O_4$	60,0	88,0	18,2
Двухкальциевый силикат γ-модификации (шеннонит) γ-Ca_2SiO_4	23,5	6,1	53,1
Майенит + монокальциевый алюминат (сумма) $12CaO{\cdot}7Al_2O_3 + CaO{\cdot}Al_2O_3$	6,2	0,3	19,3
Мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	5,0	0,5	4,6
Периклаз	3,8	0,1	4,5
Металлическая фаза (феррохром)	1,5	5,0	0,3

наружена металлическая фаза (до 1,5 мас. %) в виде дисперсных включений в монокристаллах шпинели. Таким образом, фазовый состав СФАШ представлен шестью минералами и одной металлической фазой (феррохром). Минеральный состав СФАШ, определенный минералого-петрографическим анализом с применением микроскопии отраженного и проходящего света, подтверждается также рентгенографическим методом*. Однако в связи с малым содержанием и совпадением дифракционных линий алюминаты кальция и феррохром в валовой пробе не фиксируются.

Причиной самопроизвольного распада СФАШ и превращения его в зернистый порошок является полиморфное превращение высокотемпературной модификации двухкальциевого силиката β-Ca_2SiO_4 (аналог ларнита) в низкотемпературную γ-Ca_2SiO_4. Кристаллохимическая инверсия этого силиката происходит при охлаждении затвердевшего шлака при 600–650 °С и сопровождается увеличением объема на 11,5 % [7, 8]. Вследствие высокого прироста объема в еще горячем шлаке возникают значительные внутренние напряжения, превышающие предел прочности материала, и происходит самоизмельчение более мягкой кальциево-силикатно-алюминатной матрицы. В результате самодиспергации менее прочной силикатно-алюминатной матрицы вскрываются почти чистые высокопрочные монокристаллы плавленой легированной шпинели (рис. 2).

Гранулометрический состав СФАШ приведен в табл. 6. Установлено, что шлак представляет собой дисперсный порошок, в котором частицы размерами менее 100 мкм составляют 41,3 об. %. Максимальный размер зерен превышает 3 мм. Около половины объема пробы составляют частицы размерами более 100 мкм. Распределение частиц по размерам, определенное с использованием седиментографа «Shimadzu Sald-201V», Япония, показано на рис. 3. Пробы, подвергнутые седиментографическому анализу, имели различную окраску — от розовой до белой. Установлена более высокая дисперсность валовой пробы белого цвета; средний размер частиц в ней около 50 мкм. В пробе розовой окраски преобладают частицы размерами более 60 мкм. Средний размер частиц тонкой фракции (<50 мкм) обычно составляет 20–30 мкм. Микроскопический и рентгенографический анализы фракций СФАШ показали, что его крупные фракции содержат в основном шпинель, а мелкие, наоборот, минимальное ее количество и обогащены силикатами и алюминатами кальция (табл. 7).

* Анализ выполнен к. ф.-м. н. В. М. Устьянцевым.

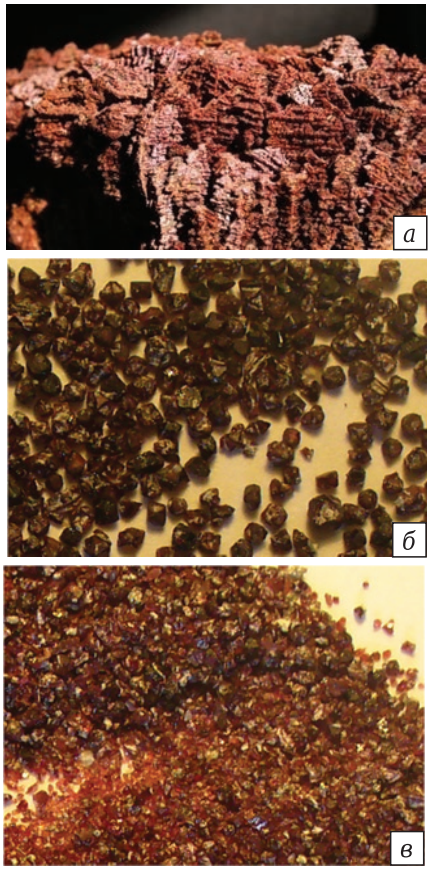


Рис. 2. Друза шпинели $Mg(Al,Cr)_2O_3$ на границе усадочной раковины (*а*) и монокристаллы шпинели: фракции >0,5 мм (*б*) и 0,5–0,1 мм (*в*); (*б*, *в* — × 20. Без анализатора)

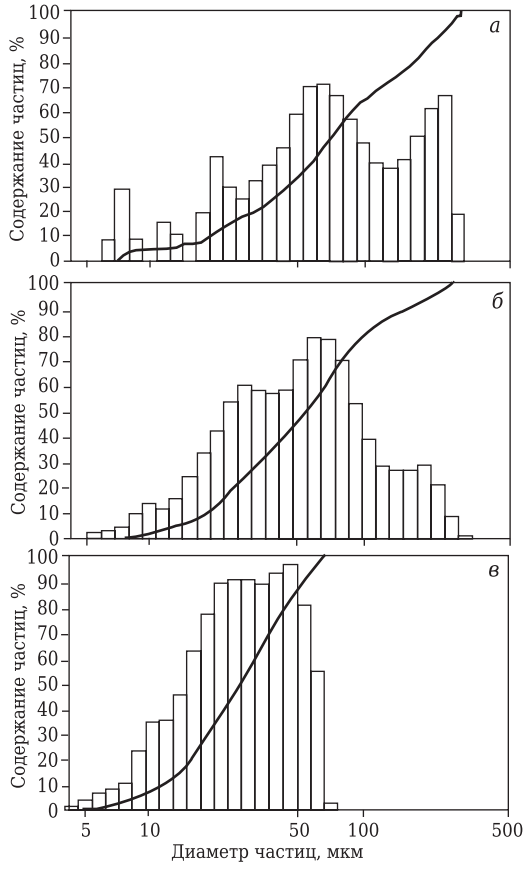


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в валовой пробе СФАШ марки ШФХ-А розового (*а*) и белого (*б*) цвета, а также в отсеве (*в*) из валовой пробы розового цвета (<0,05 мм)

Таблица 8. **Комбинация фаз в системе MgO–CaO–FeO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 [9]***

$CaO / SiO_2 > 2$				Al_2O_3 / Fe_2O_3	CaO / SiO_2			
$Al_2O_3 / Fe_2O_3 < 1$		$Al_2O_3 / Fe_2O_3 > 1$			2,0	1,5–2,0 (1387 °C)	1,0–1,5 (1366 °C)	<1,0 (1380 °C)
C C_3S **[C_4AF C_2F]** **C_4AF** [M–Fe]	C_3S C_3S **[C_4AF C_2F]** **C_4AF** [M–Fe]	– C_2S C_4AF C_3A $C_{12}A_7$ [M–Fe]	– C_2S C_4AF $C_{12}A_7$ CA [M–Fe]	C_2S **[C_4AF C_2F]** **[MF FA]** [M–Fe]	C_2S **[MF FA]** [M–Fe]	C_2S C_3MS_2 **[MF FA]** [M–Fe]	C_3MS_2 CMS **[MF FA]** [M–Fe]	CMS **[M_2S Fe_2S]** **[MF FA]** [M–Fe]

* Обозначения: C — CaO; S — SiO_2; A — Al_2O_3; F — Fe_2O_3; Fe — FeO; M — MgO. В круглых скобках указана температура перитектики, в квадратных — скобках обозначены фазы, образующие твердые растворы. Выделения полужирным означают, что данные химические соединения образуют одну гомогенную фазу в виде твердого раствора.

Применение менее качественного кремнеземсодержащего хромитового сырья при производстве безуглеродистого и низкоуглеродистого феррохрома на КЗФ обычно приводит к увеличению кратности и значительному усложнению фазового состава шлака вследствие образования различных силикатов. При этом можно наблюдать неполный самораспад шлака или вообще полное отсутствие такового при охлаждении материала, что определяется реальным фазовым составом его силикатной составляющей. При производстве феррохрома на КЗФ замечено, что для саморассыпания СФАШ необходимы как минимум два условия: молярное отношение CaO / SiO_2 (основность) не менее 2,0 и суммарное содержание CaO и SiO_2 в шлаке не менее 15 %.

Как известно [9], равновесный фазовый состав магнезиальношпинелидных огнеупоров и керамики определяется фазовыми соотношениями в системе MgO–CaO–Al_2O_3–Fe_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2. Равновесные сочетания фаз в основных огнеупорах обусловлены молярными соотношениями CaO/SiO_2 и Al_2O_3/Fe_2O_3 (табл. 8). В связи с малым содержанием Fe_2O_3 и отсутствием влияния на самораспад шлака глиноземо-железистый модуль в данном случае не влияет на поведение шлака при охлаждении. Принципиальное значение имеет CaO/SiO_2. Действительно, при CaO/SiO_2 более 2,0 образуются как двухкальциевый Ca_2SiO_4, так и трехкальциевый Ca_3SiO_5, который при охлаждении до температуры ниже 1200 °C необратимо разлагается по реакции $Ca_3SiO_5 \longrightarrow \beta\text{-}Ca_2SiO_4 + CaO$.

Диссоциация Ca_3SiO_5 происходит при температуре около 1200 °C, а при дальнейшем охлаждении $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$ в отсутствие достаточного количества кристаллохимических стабилизаторов (P_2O_5, B_2O_3 и др.) переходит в менее плотный $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ со значительным увеличением объема, что и вызывает самораспад, как описано выше.

В зависимости от молярного соотношения CaO/SiO_2 в исходной шихте силикатная составляющая шлака может быть представлена двухкальциевым силикатом $2CaO{\cdot}SiO_2$ ($CaO/SiO_2 \geq 2,0$), мервинитом $3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ ($CaO/SiO_2 = 1,5$), монтичеллитом $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ ($CaO/SiO_2 = 1,0$), монтичеллитом и форстеритом (фаялитом) с $CaO/SiO_2 < 1,0$, а также парными сочетаниями этих соединений (при $CaO/SiO_2 > 1,0$). Таким образом, по химическому составу исходной шихты (основности CaO/SiO_2) можно прогнозировать поведение феррохромового шлака при охлаждении: полный распад, частичное рассыпание или его отсутствие. В последнем случае получается прочный камнеподобный шлак.

(*Продолжение следует*)

Библиографический список

1. ***Барзаковский, В. П.*** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 4. Тройные окисные системы / *В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева.* — Л. : Наука, 1974. — 514 с.

2. ***Перепелицын, В. А.*** Техногенное огнеупорное сырье Урала / *В. А. Перепелицын* // Огнеупоры-91 : тез. докладов Всесоюзного научно-технологического семинара. — Челябинск, 1991. — С. 3, 4.

3. ***Перепелицын, В. А.*** Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / *В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50–53.

4. ***Перепелицын, В. А.*** Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / *В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормина, В. Г. Игнатенко* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15–20.

5. ***Плинер, Ю. Л.*** Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур / *Ю. Л. Плинер, С. И. Сучильников, Е. А. Рубинштейн.* — М. : Металлургиздат, 1963. — 175 с.

6. ***Перепелицын, В. А.*** Плавленая шпинель — новое техногенное огнеупорное сырье / *В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, С. И. Гильварг* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 13.

7. ***Перепелицын, В. А.*** Основы технической минералогии и петрографии : уч. пособие / *В. А. Перепелицын.* — М. : Недра, 1987. — 255 с.

8. ***Бережной, А. С.*** Многокомпонентные щелочные оксидные системы / *А. С. Бережной.* — Киев : Наукова думка, 1998. — 200 с.

9. ***Уайт, Дж.*** Факторы, определяющие структуру многофазной керамики / *Дж. Уайт.* — Керамика : сб. трудов I и II конференций Британского и Голландского керамических обществ ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1967. — С. 140–161.

10. ***Горох, А. В.*** Петрографический анализ процессов в металлургии / *А. В. Горох, Л. Н. Русаков.* — М. : Металлургия, 1973. — 228 с. ■

Получено 25.04.17

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын, А. А. Пономаренко, С. И. Гильварг, 2017 г.

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

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

УДК 666.762.11:691.5].004.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава (боксит, электрокорунд, кварцевое стекло) и некоторые свойства материалов на их основе*[1]

Способом одностадийного мокрого измельчения получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и высокодисперсного плавленого кварца с влажностью 11 %. Изучены свойства образцов, обожженных в интервале 900–1640 °С. В зависимости от температуры обжига $T_{обж}$ выделены три характерных интервала, соответствующих первичному спеканию и усадке (до 1200 °С), муллитизации и росту (1200–1400 °С) и спеканию замуллитизированного материала (выше 1400 °С). Максимальные значения предела прочности при изгибе 140–150 МПа соответствуют $T_{обж}$ = 1250÷1400 °С, при сжатии 750 МПа — 1640 °С.

Ключевые слова: *китайский боксит, плавленый электрокорунд, кварцевое стекло, плавленый кварц, мокрое измельчение, ВКВС, реологические свойства, спекание, муллитизация, усадка, рост, прочность, пористость.*

Ранее [1–3] были получены и изучены ВКВС композиционного состава, в которых в качестве одного из исходных компонентов использован плавленый материал на основе гайанского боксита и технического глинозема. При этом исходный плавленый материал из 65 % боксита и 35 % глинозема назван бокситокорундом [1, 2], из 75 % глинозема и 25 % боксита — корундобокситом [3].

В настоящей работе получены и изучены материалы, изготовленные на основе ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала) из 66,5 % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22,0 % плавленого электрокорунда и 11,5 % высокодисперсного плавленого кварца. В качестве корунда использовали неликвидную фракцию (мельче 0,25 мм) в виде отсева при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г–2008, содержание Al_2O_3 в легированном TiO_2 корунде не менее 95,5 %, SiO_2 не более 0,5 %, TiO_2 2–3 %.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОЙ ВКВС. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЮ ОБРАЗЦОВ

По аналогии с исследованиями [1–5] мокрое совместное измельчение компонентов проводили в промышленной шаровой мельнице рабочим объемом 3,5 м^3 с одностадийной загрузкой всех материалов [3]. Требуемую дисперсность твердой фазы ВКВС получали через 14,5 ч совместного мокрого измельчения в щелочной среде, которую создавали добавкой небольшого количества (0,015 % по сухому) раствора жидкого стекла. Конечная плотность суспензии 2,76 г/см^3, что с учетом усредненной истинной плотности твердой фазы 3,50 г/см^3 соответствует объемной концентрации C_V 0,70 и влажности около 11 %.

Продолжительность мокрого измельчения при получении ВКВС рассматриваемого в настоящей статье состава несколько ниже по сравнению с необходимой для состава, содержащего 45 % плавленого корундобоксита [3], где этот показатель находился в пределах 15–18 ч.

*[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 9–11 — в № 2, 4 и 8 за 2017 г.

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

Возможность реализации процесса мокрого измельчения с одностадийной загрузкой при такой низкой влажности суспензии обусловлена несколькими факторами. Прежде всего, исходная загрузка материалов состоит из полидисперсных исходных компонентов, что обеспечивает повышенную степень заполнения объема загрузки частицами исходных компонентов, а соответственно, и пониженную водопотребность измельчаемой смеси. С учетом различных показателей истинной плотности компонентов объемное содержание в смеси составляет: ВДКС — 18,5 %, корунда — 19,5 % и боксита — 62 %. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе твердой фазы ВКВС рассматриваемого состава находилось около 81 и 14 % соответственно. Содержание других оксидов согласно данным РФА составляет, об. %: TiO_2 2,62; CaO + MgO 0,51; Na_2O + K_2O 0,19.

Из рис. 1 следует, что объемное содержание в исходной загрузке тонкодисперсных частиц плавленого кварца (область *I*) с преимущественным содержанием частиц до 5 мкм и d_{max} = 50 мкм 18,5 %, корунда (50–250 мкм) 19,5 %, т. е. их общее содержание 38 %. На долю относительно крупнозернистого (1–3 мм) боксита приходится основная доля объема (62 %). На интегральной кривой в интервале размеров 0,25–1,0 мм образуется плато, что характерно для составов с прерывистым зерновым составом. Соотношение средних размеров диаметров частиц боксита (2 мм), корунда (0,15 мм) и ВДКС (5 мкм) оптимально для упаковки системы с минимальной водопотребностью. Это достигается за счет того, что на начальной стадии измельчения между зернами относительно крупного боксита располагаются средние зерна корунда, а между ними — высокодисперсные частицы плавленого кварца. Уже на начальной стадии измельчения (1–2 ч), как это показано в [3], достигается высокая степень измельчения, прежде всего за счет уменьшения размеров крупных и средних частиц, вследствие чего содержание частиц размером крупнее 63 мкм понижается до 25–30 % (против 70 % для исходного состава). Между тем высокая степень полидисперсности характерна и для твердой фазы ВКВС после окончания мокрого измельчения (рис. 2).

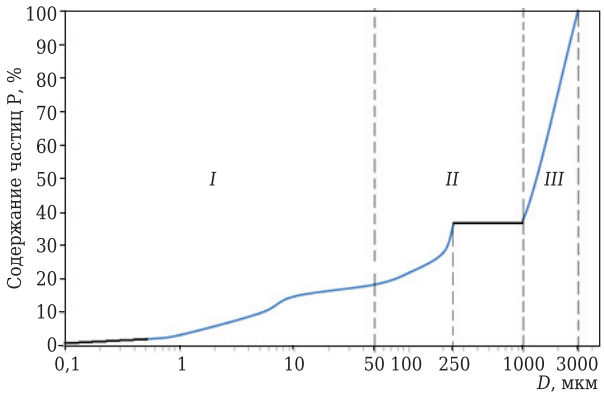


Рис. 1. Интегральная кривая объемного распределения зернового состава мелющей загрузки материалов при получении ВКВС композиционного состава: *I* — область ВДКС; *II* — плавленого корунда; *III* — бокситового шамота

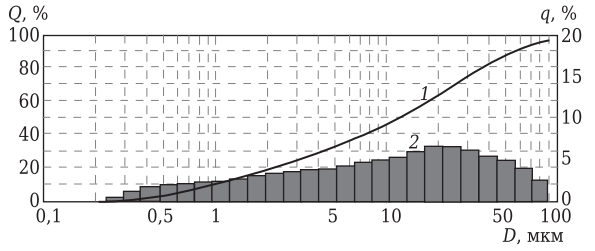


Рис. 2. Интегральное *Q* (*1*) и дифференциальное *q* (*2*) объемное распределение частиц по размерам в ВКВС композиционного состава

Твердая фаза ВКВС композиционного состава характеризуется содержанием 11 % частиц менее 1 мкм и 34 % менее 5 мкм, медианным диаметром частиц d_m = 11 мкм. При этом коэффициент полидисперсности $K_п = K_{80}/K_{20}$ = = 17. Это свидетельствует о значительной полидисперсности, что позволяет получить отливки с пониженной пористостью [2, 3].

На рис. 3 охарактеризованы реологические свойства ВКВС в исходном состоянии после стабилизации механическим перемешиванием (кривая *1*), и после дополнительного разжижения введением 0,05 % добавки FL–30 (кривая *2*).

Обе кривые отличаются тиксотропно-дилатантным характером течения. При повышении относительного градиента скорости сдвига έ с 1 до 9 $с^{-1}$ показатели эффективной вязкости уменьшаются в 2 раза. По показателям вязкости в области средних и повышенных значений έ разница между кривыми *1* и *2* увеличивается. Если при значениях έ ниже 16 $с^{-1}$ эффективная вязкость, соответствующая кривой *2*, уменьшается в 3–4 раза, то при значениях έ 27 и 48 $с^{-1}$ — в 22 раза и 38 раз соответственно. Исходная суспензия (кривая *1*) при значении έ 80 $с^{-1}$ переходит в твердообразное состояние [6], а после дополнительного разжижения характеризуется эффективной вязкостью 8,2 Па·с, что ниже по сравнению с вязкостью ис-

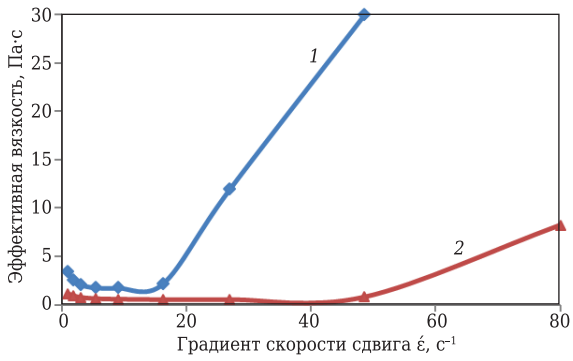


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ВКВС композиционного состава (*1*) и после дополнительного разжижения (*2*)

ходной суспензии при ε̇ 27 $с^{-1}$. Из этого следует, что введение разжижающей добавки позволяет резко уменьшить дилатансию ВКВС высокой концентрации.

Влияние температуры обжига в интервале 900–1640 °С с изотермической выдержкой 1 ч, при 1640 °С — 2 ч на показатели линейной усадки *YL* или роста Р, открытой пористости $П_{отк}$ и кажущейся плотности $ρ_{каж}$ образцов показано на рис. 4.

Как и в предшествующих исследованиях образцов других составов [1–4], анализируемая зависимость усадки *YL* или роста Р образцов от температуры обжига характеризуется наличием трех различающихся интервалов температур (*I*, *II* и *III*). Первый из них (900–1250 °С) соответствует преимущественному процессу спекания, сопровождаемого усадкой. В области 1150–1250 °С отмечается начальная стадия муллитизации, тормозящей появление усадки. В интервале 1250–1400 °С протекает процесс интенсивной муллитизации, сопровождаемый ростом до 1,3 %, а с учетом компенсации предшествующей усадки — до 1,7 %. Выше 1400 °С осуществляется процесс спекания замуллитизированного материала. При этом значение усадки после 2-ч изотермической выдержки при 1640 °С достигает 2,25 %, с учетом компенсации предшествующего роста — 3,55 %.

Из рис. 4, *б*, *в* следует, что $П_{отк}$ и $ρ_{каж}$ образцов после термообработки при 900 °С (когда их усадка еще отсутствует) составляют 16,3 и 2,97 г/$см^3$ соответственно. Повышение температуры до 1000 °С сопровождается понижением $П_{отк}$ до 15,6 % и повышением $ρ_{каж}$ до 2,98 г/$см^3$. Дальнейшее повышение температуры сопровождается более существенным ростом $ρ_{каж}$ и уменьшением $П_{отк}$. Минимальное значение открытой пористости 14,0 % и максимальный показатель кажущейся плотности 3,0 г/$см^3$ соответствуют температуре обжига 1200 °С.

Для интервала 1150–1200 °С характерна начальная стадия процесса муллитизации [1–4], что подтверждается замедлением или прекращением уменьшения открытой пористости. При 1300 °С отмечается существенное уменьшение $ρ_{каж}$ (до 2,90 г/$см^3$) и соответствующий рост $П_{отк}$ до 14,9 %, что свидетельствует о значительной степени муллитизации материала. Более интенсивная муллитизация характерна для образцов после обжига при 1400 °С, она сопровождается падением $ρ_{каж}$ до 2,86 г/$см^3$ и ростом $П_{отк}$ до 16,8 %. При 1500 °С отмечается заметное спекание предварительно замуллитизированного материала, что сопровождается ростом $ρ_{каж}$ до 2,91 г/$см^3$ и понижением открытой пористости до 11,8 %. Резкий эффект спекания отмечается при максимальной температуре 1640 °С и изотермической выдержке 2 ч. При этом $ρ_{каж}$ достигает 3,17 г/$см^3$, а показатель открытой пористости падает до 0,9 %.

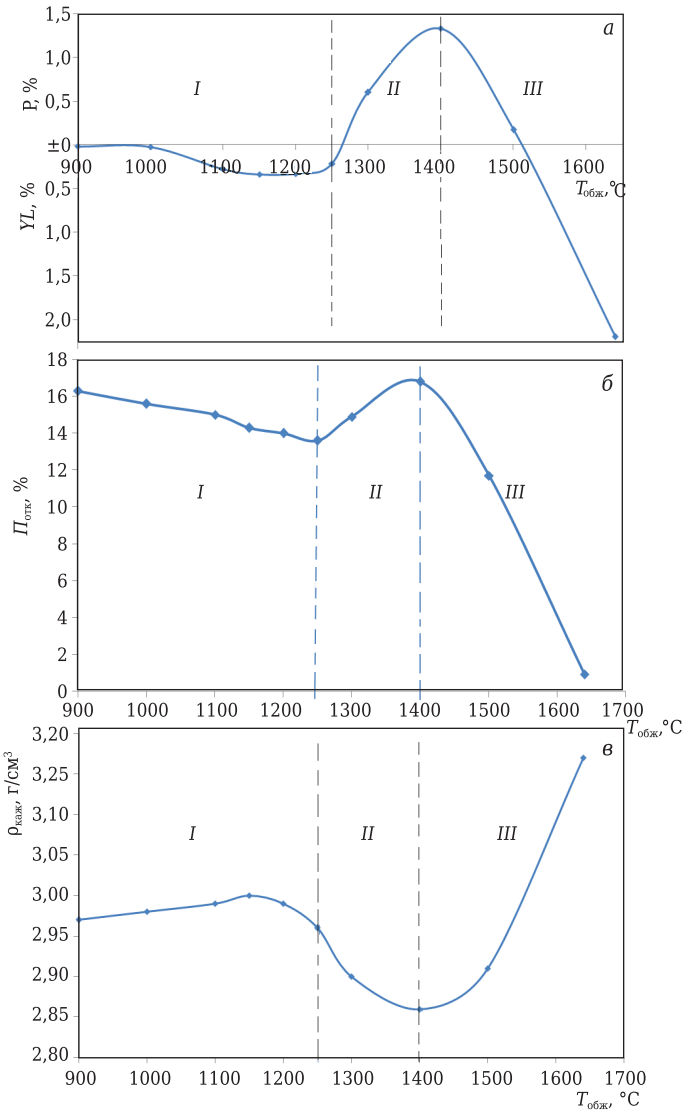


Рис. 4. Влияние температуры обжига $T_{обж}$ с изотермической выдержкой 1 ч на показатели усадки или роста (*а*), открытой пористости $П_{отк}$ (*б*) и кажущейся плотности $ρ_{каж}$ (*в*) образцов на основе ВКВС композиционного состава; интервалы температур: *I* — первичного спекания и усадки; *II* — преимущественной муллитизации и роста; *III* — спекания замуллитизированного материала

На рис. 5 приведены данные, характеризующие взаимосвязь показателей $ρ_{каж}$ и $П_{отк}$ образцов после их обжига в интервале 900–1640 °С.

На рис. 5 выделены 3 характерных интервала взаимосвязи сопоставляемых показателей $П_{отк}$ и $ρ_{каж}$. Первый из них (*I*) соответствует интервалу температур спекания (точки *1–5*), соответствующему температурам от 900 до 1200 °С. В этом интервале наблюдается обычная для керамических материалов зависимость — понижение пористости сопровождается ростом плотности. Однако в интервале температур *II* характер взаимосвязи изменяется — по мере повышения температуры обжига повышается $П_{отк}$ с аналогичным понижением $ρ_{каж}$. В интервале температур *II* преимущественно протекает процесс муллити-

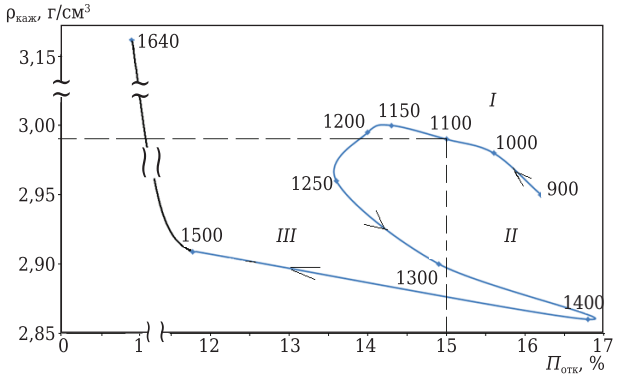


Рис. 5. Взаимосвязь показателей $\rho_{каж}$ и $П_{отк}$ образцов при различных температурах обжига (указаны на кривой, °С); интервалы температур: *I* — первичного спекания и усадки; *II* — преимущественной муллитизации и роста; *III* — спекания замуллитизированного материала

зации материала, сопровождаемый его ростом, а также уменьшением истинной пористости. Плотность муллита, образующегося в интервале температур 1200–1400 °С, 3,15 г/см^3, что значительно ниже, чем плотность корунда как основной фазы материала (около 4 г/см^3). Вследствие этого равным или сопоставимым значениям $П_{отк}$ для интервалов температур *I* и *II* соответствуют различные значения $\rho_{каж}$. Например, $П_{отк}$ = 15 % в интервалах температур *I* и *II* соответствуют значения $\rho_{каж}$ 3,985 и 3,90 г/см^3. Интервал температур 1500–1640 °С соответствует спеканию предварительно замуллитизированного материала.

С целью изучения влияния термического старения проводили продолжительный обжиг образцов в туннельной печи для обжига динаса (продолжительность пребывания в интервале 1300–1390 °С около 50 ч). Усадка образцов при этом 0,61 %, $\rho_{каж}$ 3,07 г/см^3 и $П_{отк}$ 6,1 %. Если сравнивать эти данные с показателями, полученными при различных температурах обжига (см. рис. 4, 5), то аналогичные значения $\rho_{каж}$ и $П_{отк}$ соответствуют $T_{обж}$ около 1600 °С, усадка — около 1540 °С.

Значительные (1,5–2,5 %) рост и уменьшение $\sigma_{изг}$ образцов после их обжига при повышенных температурах (1200–1400 °С в зависимости от их состава) были отмечены также в предыдущих работах [1–5]. Падение $\sigma_{изг}$ в меньшей степени отмечается в интервале температур конечной муллитизации и становится более значительным в области температур спекания замуллитизированного материала.

По всей видимости, отмеченная особенность связана со спецификой высокотемпературных процессов в образцах изучаемых составов. Первоначально осуществляется синтез муллита в результате химической реакции в твердой фазе, а затем — его уплотнение (спекание). При этом первый этап (синтез муллита) осуществляется диффузионным путем. Ввиду того что парциальные коэффициенты Al_2O_3 и SiO_2 различны, изменяется фронт между контактирующими веществами (эффект Киркендалла) [7] и возникает диффузионная пористость в веществе, сопровождающаяся «ростом» (эффект Френкеля) [8, 9]. Наличие существенной доли диффузионной пористости подтверждается значительным ростом линейных размеров образцов при обжиге в интервале температур муллитизации [9]. Показатели линейного роста в процессе муллитизации образцов на основе ВКВС различных составов, и прежде всего в зависимости от соотношения Al_2O_3/SiO_2, составляют 2–3 лин. % (или до 9 об. %) [1–5].

Согласно [9, с. 86] наиболее выраженное расширение при синтезе нового соединения наблюдается, когда объемное содержание одного компонента в смеси заметно превышает количество другого. В этом случае из частиц первого компонента образуется своеобразный каркас, который будет препятствовать равномерной усадке при спекании вследствие того, что стоком вакансий будут внутренние крупные поры (эффект «внутреннего» спекания) [8]. В результате этого возникают локальные уплотненные участки, разделенные пористыми включениями. По всей видимости, образование такой структуры в процессе муллитизации материала приводит к уменьшению $\sigma_{изг}$ по сравнению с показателями, полученными на этапе первичного спекания.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ

На рис. 6 представлена зависимость предела прочности при изгибе от температуры термообработки как в интервале до 900 °С, так и в области 900–1640 °С, в которой проявляются эффекты усадки и роста.

В области низких температур термообработки отмечается эффект «безусадочного» упрочнения (интервал температур *I*). Если $\sigma_{изг}$ образцов после сушки при 120 °С 5 МПа, то после термообработки при 600, 800 и 900 °С 9, 25 и 40 МПа соответственно. Максимальный рост $\sigma_{изг}$ отмечается в интервале температур *II*, соответствующем усадке. При повышении температуры обжига до 1000 °С, что сопровождается весьма низкой (0,02 %) усадкой, показатель $\sigma_{изг}$ увеличивается в 2 раза — до 80 МПа. Самый существенный рост прочности образцов отмечается после их обжига в интервале 1000–1100 °С. По сравнению с предыдущим уровнем $\sigma_{изг}$ при 900 °С (40 МПа) $\sigma_{изг}$ при 1100 °С увеличивается в 3 раза. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1250 °С сопровождается ростом $\sigma_{изг}$ только до 147 МПа. Обусловлено это тем, что уже в интервале 1150–1250 °С в значительной степени проявляется эффект начальной стадии муллитизации и усадка материала не только не

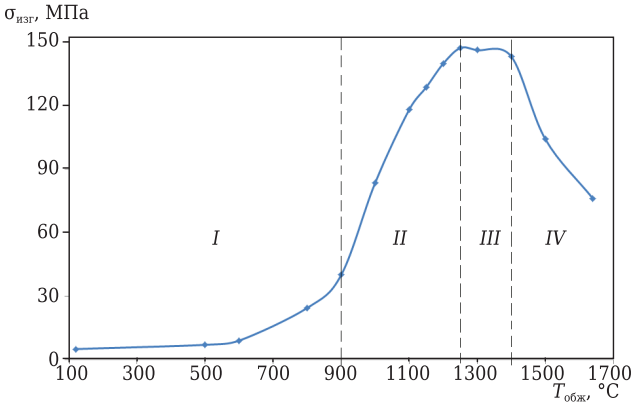


Рис. 6. Зависимость $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$, интервалы температур: *I* — «безусадочного» упрочнения; *II* — спекания и начальной стадии муллитизации; *III* — преимущественной муллитизации; *IV* — спекания преимущественно замуллитизированного материала

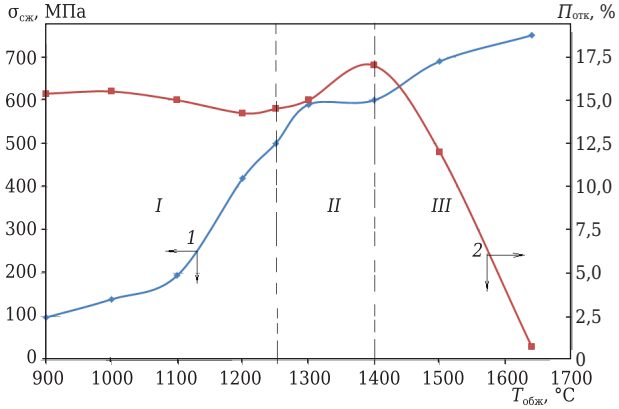


Рис. 7. Зависимость $\sigma_{сж}$ (*1*) и $П_{отк}$ (*2*) от $T_{обж}$ образцов на основе ВКВС композиционного состава, интервалы температур: *I* — первичного спекания и усадки; *II* — преимущественной муллитизации и роста; *III* — спекания замуллитизированного материала

увеличивается, а даже уменьшается (см. рис. 4). Между тем следует отметить, что для образцов, обожженных в интервале температур обжига *III* (1250–1400 °С), характерны высокие значения $\sigma_{изг}$ — не ниже 140 МПа.

Значительное падение показателей $\sigma_{изг}$ отмечается в *IV* интервале температур (1400–1640 °С). Несмотря на значительную усадку и понижение пористости образцов показатели $\sigma_{изг}$ после обжига при 1500 и 1640 °С понижаются до значений 105 и 75 МПа соответственно.

По аналогии с исследованиями, проведенными ранее [10–12] при изучении механической прочности обожженных образцов на основе ВКВС плавленого кварца, на образцах-обломках после испытания их $\sigma_{изг}$ определяли $\sigma_{сж}$. Зависимость $\sigma_{сж}$ и $П_{отк}$ образцов от температуры обжига представлена на рис. 7.

При повышении температуры обжига от 900 до 1100 °С $\sigma_{сж}$ увеличивается в 2 раза. На конечной стадии интервала температур первичного спекания и усадки (900–1200 °С) $\sigma_{сж}$ достигает 500 МПа. В интервале температур преимущественной муллитизации и роста (1250–1400 °С) $\sigma_{сж}$ изменяется незначительно — с 500 до 600 МПа. Значительный рост $\sigma_{сж}$ (до 750 МПа) отмечается в интервале температур выше 1400 °С. На этом этапе отмечается обычная закономерность роста прочности материала по мере понижения его пористости или роста усадки (см. рис 6).

На рис. 8 представлены сопоставительные данные о показателях $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов в зависимости от температуры их обжига, а также коэффициент $K = \sigma_{сж}/\sigma_{изг}$.

Из рис. 8 следует диаметрально противоположный характер зависимости предела прочности при изгибе (кривая *1*) и сжатии (кривая *2*) образцов при повышении температуры обжига до 1400 °С. Если в области предшествующих $T_{обж}$ соотношение $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ находится в пределах 3–4,

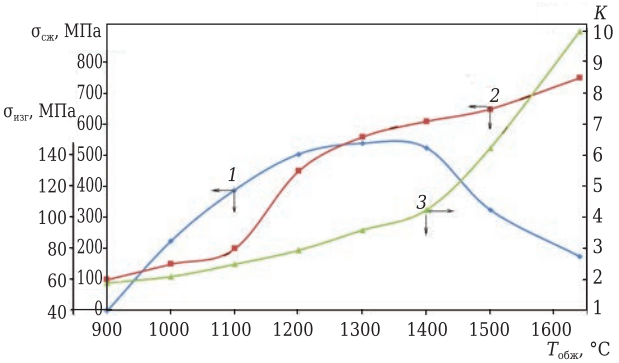


Рис. 8. Сопоставительные данные о показателях $\sigma_{изг}$ (*1*) и $\sigma_{сж}$ (*2*) образцов в зависимости от $T_{обж}$, *K* — $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ (*3*)

то при 1500 и 1640 °С увеличивается до 6,2 и 10 соответственно.

С целью подтверждения объективности проанализированной на рис. 8 зависимости соотношения $\sigma_{сж}$ / $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$ проведены аналогичные исследования на материалах, полученных на основе смешанных ВКВС, включающих плавленый корундобоксит и спеченный боксит [3]. На рис. 9 сопоставлены $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ образцов указанного состава в зависимости от $T_{обж}$ в интервале 900–1600 °С с выдержкой 1 ч.

Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (около 150 МПа) по аналогии с рис. 8 достигаются после обжига при 1300 °С. Резкое падение $\sigma_{изг}$ отмечается у образцов, обожженных при 1500 и 1600 °С. Между тем в интервале 1500–1600 °С показатели $\sigma_{сж}$ отличаются максимальным значением (около 600 МПа). Как и в случае, показанном на рис. 9, соотношение $\sigma_{сж}$ / $\sigma_{изг}$ (см. рис. 8) повышается в области максимальных температур обжига, что свидетельствует об объективности обнаруженной закономерности.

Аналогичная показанной на рис. 8 и 9 особенность соотношения $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ ранее была установлена при изучении образцов на основе плавленого

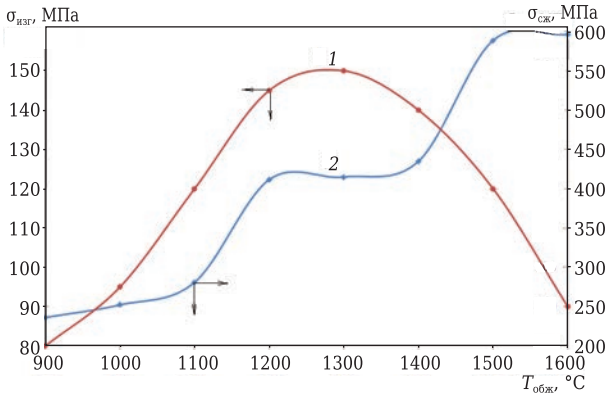


Рис. 9. Зависимость $\sigma_{изг}$ (*1*) и $\sigma_{сж}$ (*2*) от температуры обжига образцов на основе ВКВС плавленого корундобокситa и боксита

кварца. В работах [10–12] было установлено, что при определении показателей $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов плавленого кварца, содержащих кристобалит, соотношение $\sigma_{сж}$ / $\sigma_{изг}$ составляет 9–10, а для тех же образцов, не содержащих кристобалит, только 5–7. В работах [11, 12] сделано предположение о том, что дефектность структуры, присущая материалам, содержащим кристобалит (микротрещины, разрыв сплошности и др.), на $\sigma_{сж}$ оказывает значительно меньшее влияние, чем на $\sigma_{изг}$.

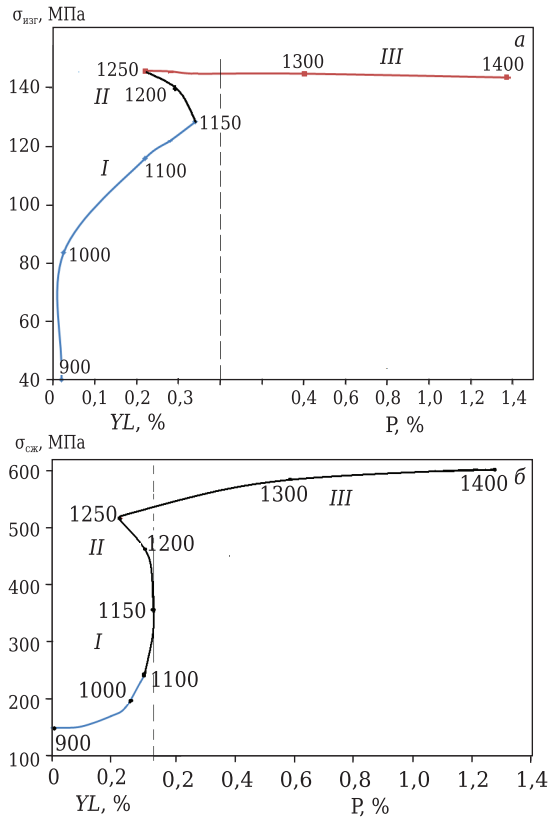


Рис. 10. Взаимосвязь показателей $\sigma_{изг}$ (*а*) и $\sigma_{сж}$ (*б*) от линейной усадки *YL* или роста P образцов; интервалы температур: *I* — 900–1150 °C (преимущественное спекание); *II* — 1150–1250 °C (спекание и начальная стадия муллитизации); *III* — 1250–1400 °C (муллитизация и рост). На кривой указана температура, °C

Исходя из анализа сопоставленных на рис. 8 и 9 данных по аналогии с прежними исследованиями на другом материале [11, 12] можно предположить, что и в данном случае все причины, вызывающие понижение $\sigma_{изг}$ материалов при повышенных температурах обжига (дефектность структуры) в случае испытания этих же материалов на предел прочности при сжатии оказывают значительно меньшее влияние. При этом определяющим фактором, способствующим росту $\sigma_{сж}$, является пониженная пористость материала.

Данными, приведенными на рис. 10, охарактеризована взаимосвязь $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ с усадкой или ростом образцов, обожженных при различных температурах (900–1400 °C). При максимальном значении усадки — 0,33 % ($T_{обж}$ = 1150 °C) показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ составляют 128 и 355 МПа соответственно.

По мере повышения температуры обжига (интервал *II*) вследствие протекания не только спекания, но и начальной стадии муллитизации, сопровождающейся определенным ростом, прочность образцов несмотря на пониженные значения *YL* возрастает. Так, $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов, обожженных при 1250 °C, увеличиваются до 147 и 503 МПа соответственно. Примечательно, что относительный рост $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ при повышении $T_{обж}$ с 1150 до 1250 °C увеличивается на 15 и 42 % соответственно. В интервале температур муллитизации и роста (*III*) значения $\sigma_{изг}$ близки к максимальным, а $\sigma_{сж}$ значительно (на 100 МПа) возрастают. Из этих данных следует, что несмотря на значительный рост (вплоть до 1,25 %) и существенное (с 14 до 17 %) повышение $П_{отк}$ показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ достаточно высоки, что свидетельствует о высокой прочности материала в интервале температур обжига 1250–1400 °C.

Таким образом, методом одностадийного мокрого измельчения получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и ВДКС с объемной концентрацией твердой фазы 70 % (влажность 11 %). Изучено влияние температуры термообработки и обжига в интервале 100–1640 °C на некоторые свойства образцов с исходной пористостью около 15 %. Установлены три характерных интервала температур, различающихся тем, что в первом (900–1250 °C) преобладает процесс спекания и усадки, во втором (1250–1400 °C) — процесс муллитизации, сопровождающийся ростом, в третьем (1400–1640 °C) протекает процесс спекания замуллитизированного материала, сопровождаемый усадкой. Максимальные значения предела прочности при изгибе (140–150 МПа) соответствуют $T_{обж}$ = 1250÷1400 °C, а $\sigma_{сж}$ (750 МПа) — 1640 °C. Проанализирована взаимосвязь показателей $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ и установлено, что в области температур обжига выше 1400 °C показатели $\sigma_{изг}$ падают, а $\sigma_{сж}$ — увеличиваются.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленый бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fuzed bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.

2. ***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 из плавленого бокситокорунда, кварцевого стекла, реактивного глинозема / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties of materials prepared based on mixed composition HCBS from fuzed bauxite-corundum, quartz glass, and reactive alumina / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.

3. ***Пивинский, Ю. Е.*** 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 / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.

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

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

5. ***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. 25–33.

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.

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

7. ***Третьяков, Ю. Д***. Твердофазные реакции / *Ю. Е. Третьяков*. — М. : Химия, 1978. — 360 с.

8. ***Бакунов, В. С.*** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / *В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов*. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.

9. ***Бакунов, В. С.*** Керамика из высокоогнеупорных окислов / *В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов* [и др.] ; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

10. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material, porosity and strength / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.

11. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого 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 fuzed quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobalitization / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373.

12. ***Пивинский, Ю. Е.*** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 27–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fuzed quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257. ■

Получено 12.09.16
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков, 2017 г.

К. т. н. **В. В. Зубов**, к. т. н. **Д. И. Симисинов**, к. т. н. **Н. В. Ахлюстина**,
д. т. н. **М. Л. Хазин**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉)

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

УДК 621.926

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯ ВСТРЕЧНОГО УДАРА

Рассмотрены основные геометрические параметры измельчителя встречного удара. Предложен алгоритм определения радиальных размеров ротора измельчителя. Представлены варианты возможного проектирования: без минимизации напора и с обеспечением минимального напора ротора-вентилятора. На основе проведенных исследований рекомендованы геометрические параметры ротора.

Ключевые слова: *измельчитель встречного удара, скорость удара, ротор измельчителя.*

Технологический процесс производства огнеупорных изделий подразумевает измельчение и смешивание компонентов огнеупорной смеси. Для этого после мелкого дробления кварцитов конусными дробилками применили измельчитель с ротором встречного удара. Продукт дробления, подаваемый в измельчитель, содержит 8,2–8,5 % гранул класса +25 мм и 40,5–52,7 % класса –10 мм. Конечный зерновой состав для получения огнеупорной смеси: 2,5–0,63 мм 40–45 %, 0,63–0,1 мм 15–20 %, <0,1 мм 40–45 % [1].

Одной из основных задач, возникающих при эксплуатации оборудования для подготовки сырья (измельчителей, смесителей и др.), является повышение долговечности интенсивно изнашивающихся рабочих элементов этих машин.

Проведенный сравнительный анализ измельчителей показал, что наилучшими для подготовки аналитических проб являются измельчители с ротором встречного удара (ИРВУ), превосходящие агрегаты других типов по производительности, надежности и ремонтопригодности при минимальных габаритных размерах и массе.

Устройства, в которых для измельчения используется встречный удар, по принципу действия близки к дезинтеграторам. Вопросы, связанные с аэродинамикой ротора измельчителя встречного удара, рассматривались ранее [2, 3].

На рис. 1 показана конструктивная схема ИРВУ, состоящая из двух вращающихся в разные стороны роторов *1* и *2*, каждый из которых насажен на вал двигателей *3*, *4* и закрыт корпусом *5* с загрузочной воронкой *6* и выпускным окном *7*.

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

Исходный материал в виде кусков загружается через воронку. Выгрузка готового продукта происходит через выпускное окно.

На рис. 2 показан рабочий орган ИРВУ, который содержит круглое основание *8* с равномерно распределенными по его краям и жестко закрепленными стойками *9*, к которым прикреплен плоский диск *10* с центральным отверстием *11*. Основание, стойки и плоский диск образуют рабочую камеру *12* с окнами *21*. На поверхности плоского диска, обращенной к первому ротору (см. рис. 1), выполнен кольцевой выступ *13* с радиальными прорезями *14*, которые формируют била ротора. Второй ротор *2* (см. рис. 1) представляет собой плоский диск *15*. На поверхности плоского диска *15*, обращенной к плоскому диску *10*, выполнены кольцевые выступы *16* и *17* с радиальными прорезями *18* и *19*, также формирующие била. Кольцевой выступ *16* размещен между стойками *9* и кольцевым выступом *13*, а кольцевой выступ *13* — между кольцевыми выступами *16* и *17*. К кольцевому выступу *17* прикреплены центробежные лопатки *20*, окно *21*.

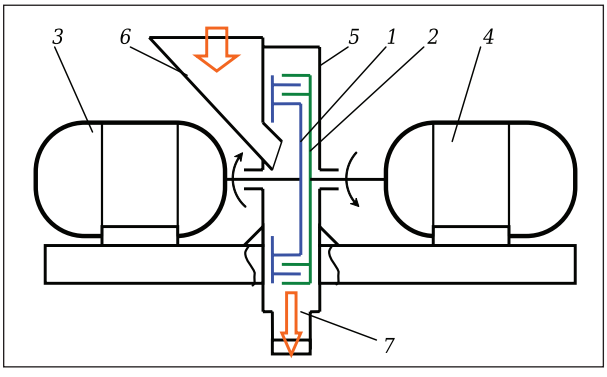


Рис. 1. Конструктивная схема измельчителя ИРВУ: *1, 2* — ротор; *3, 4* — двигатель; *5* — корпус; *6* — загрузочная воронка; *7* — выпускное окно

Роторы расположены так, что концентрические окружности с билами одного ротора размещаются внутри концентрических окружностей с билами другого ротора. Била *13*, *16*, *17* роторов могут иметь различное поперечное сечение (круг, прямоугольник, лопасть, многогранник) в зависимости от типа дробимого материала и конечной крупности. Била подвергаются наибольшему износу, поэтому их изготавливают из специальной стали и закрепляют на дисках разными способами. Удлинение срока службы бил достигается путем наплавки твердых сплавов. В условиях высокой интенсивности абразивного изнашивания деталей применяют футеровку, упрочнение или нанесение защитных покрытий. В случае высокой неравномерности износа упрочнение выполняется с переменным локальным эффектом: рабочую поверхность детали изготавливают или восстанавливают с переменной износостойкостью [4].

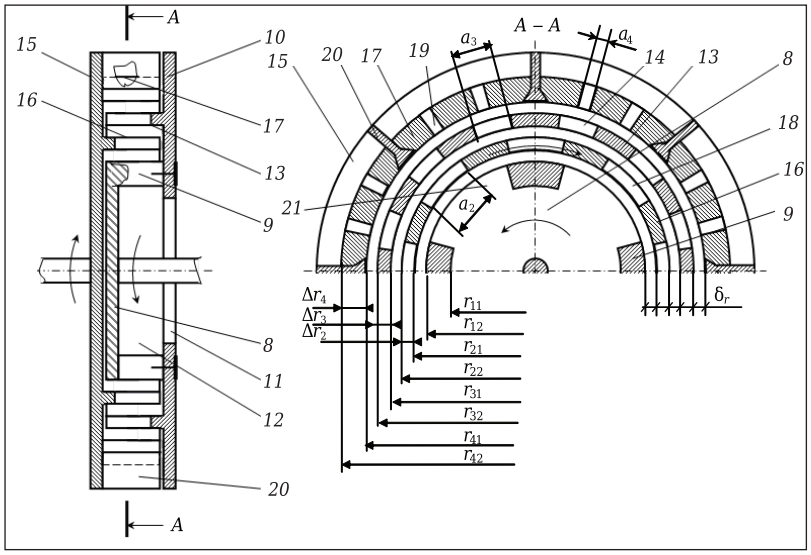


Рис. 2. Рабочий орган ИРВУ: r_{11} — внутренний радиус первого кольцевого ряда; r_{12} — внешний радиус первого кольцевого ряда; r_{21} — внутренний радиус второго кольцевого ряда; r_{22} — внешний радиус второго кольцевого ряда; r_{31} — внутренний радиус третьего кольцевого ряда; r_{32} — внешний радиус третьего кольцевого ряда; r_{41} — внутренний радиус четвертого кольцевого ряда; r_{42} — внешний радиус четвертого кольцевого ряда; a_2 — ширина канала между билами второго ряда; a_3 — ширина канала между билами третьего ряда; a_4 — ширина канала между билами четвертого ряда; Δr_2 — толщина била второго ряда; Δr_3 — толщина била третьего ряда; Δr_4 — толщина била четвертого ряда; δ_r — радиальный зазор между билами

Била ИРВУ — участки кольцевых выступов — воздействуют на частицы материала плоскими поверхностями или ребрами. Стержни дезинтегратора имеют цилиндрическую форму. Вследствие этого наблюдаются различные виды разрушения. Как показано в работе [5], в роторе ИРВУ проявляются, кроме удара, раскалывание и срез, т. е. такие виды разрушения, которых в дезинтеграторе (в явном виде) быть не может.

Важным обстоятельством является строго выраженная линейная форма каналов в кольцевых выступах лабиринтного ротора, вследствие чего в ИРВУ более четко проявляется стадийность разрушения, чем в дезинтеграторе. Кинематика куска и частицы при прохождении каналов ИРВУ значительно лучше подчиняется математическому анализу.

На рис. 3 приведен алгоритм расчета ротора ИРВУ. Обязательным условием при определении размеров ротора является обеспечение скорости удара $v_{уд}$, необходимой для эффективного измельчения. При измельчении материалов в виде песка она уже на первой стадии переработки задает тонину продукта. Кусковые материалы, пройдя стадию резания, представляют собой осколки, испытывающие ударное воздействие на последующих стадиях.

На первой стадии измельчения сумма окружных скоростей, а следовательно, и $v_{уд}$ меньше, чем на последующих стадиях, поэтому именно она и является определяющей для всего рабочего процесса ИРВУ.

Для разрушения кусков достаточно минимальных величин $v_{уд}$ из диапазона, используемого в измельчающем устройстве ударного действия, — около 30 м/с. Однако для ударного разрушения песка, а также осколков, получившихся в результате резания крупных кусков на первой стадии, требуется кинетическая энергия, необходимая для разрушения материала с заданными механическими свойствами. Следует учитывать также, что увеличение скорости удара приводит к перераспределению гранулометрического состава пробы в сторону мелких фракций.

В настоящее время отсутствует конкретная информация о «привязке» значений скорости удара к тому или иному материалу. На основании анализа технической литературы и исследований авторов можно рекомендовать:

– для материалов категорий VI, V по шкале М. М. Протодьяконова (до класса 4 включительно по Моосу) $v_{уд}$ = 35÷45 м/с;

– для материалов с более высокой твердостью $v_{уд}$ = 50÷70 м/с.

Частота вращения и размеры ротора определяются с учетом скорости удара. Для первой стадии измельчения

$$v_{уд} = u_{12} + u_{21} = \omega_1 r_{12} + \omega_2 r_{21}, \quad (1)$$

где u_{12}, u_{21} — окружные скорости на внешнем радиусе решетки *1* и внутреннем радиусе решетки

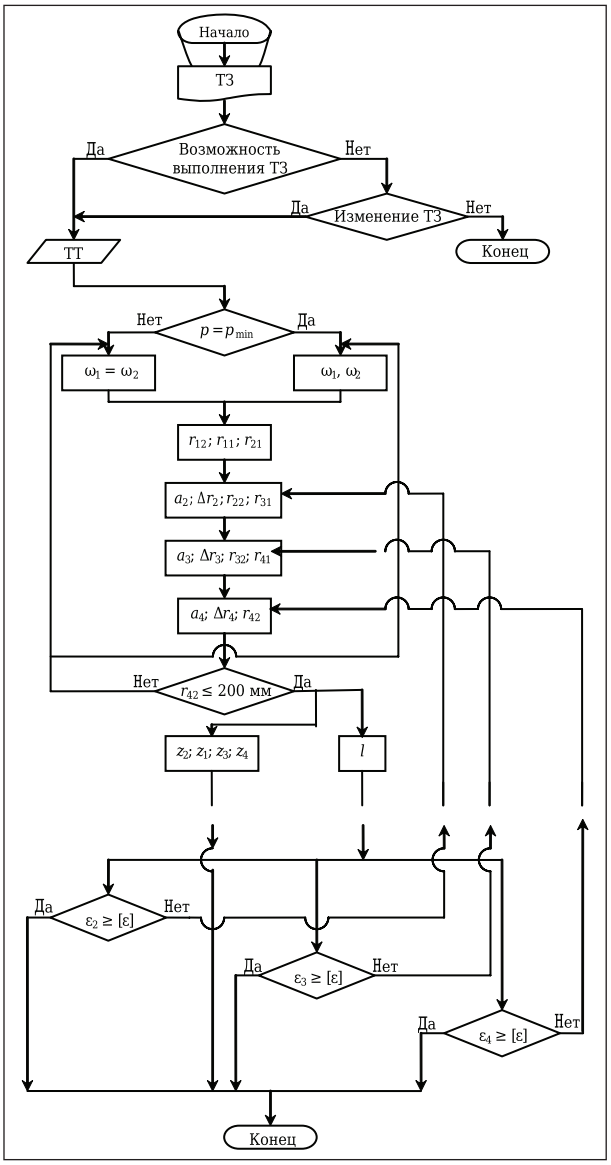


Рис. 3. Алгоритм расчета конструкции ротора ИРВУ: p — полное давление; p_{min} — минимальное давление; z_1, z_2, z_3, z_4 — стойки активных элементов, где 1; 2; 3; 4 — номер ряда; l — рабочая длина элемента

2 соответственно; $\omega_1 r_{12}$ — угловая скорость на внешнем радиусе первого кольцевого ряда; $\omega_2 r_{21}$ — угловая скорость на внутреннем радиусе второго кольцевого ряда.

Рабочие органы ИРВУ, вращаясь с высокими угловыми скоростями, создают воздушный поток аналогично центробежному (радиальному) вентилятору (далее в тексте применительно к ротору ИРВУ используется термин ротор-вентилятор).

Возможны два варианта проектирования: без минимизации напора ротора-вентилятора, при этом угловые скорости дисков ротора: $\omega_1 = \omega_2$ (вариант 1), и с обеспечением минимального напора ротора-вентилятора, при этом $\omega_1 \neq \omega_2$ (вариант 2), в котором достигается равенство $p = p_{min}$ (см. рис. 3) [5].

Вариант 1 означает, что угловые скорости дисков ротора: $\omega_1 = \omega_2$. Поскольку $r_{12} \approx \approx r_{21}$, то принимаем допущение, что $u_{12} = u_{21}$ и, следовательно,

$$v_{уд} = 2\omega_1 r_{12}. \quad (2)$$

Во многих случаях целесообразно применять привод ИРВУ от наиболее широко распространенных асинхронных короткозамкнутых двигателей с посадкой дисков ротора ИРВУ непосредственно на валы двигателей, так как при этом отпадает необходимость в механических передачах.

Принимая во внимание, что диаметр ротора измельчителя не превышает 200 мм, можно рекомендовать двигатели с синхронной частотой вращения $n_{синхр} = 3000$ об/мин, поэтому

$$\omega_1 = \frac{\pi n_{дв}}{30}, \quad (3)$$

где $n_{дв}$ — фактическая (асинхронная) частота вращения двигателя.

Из выражения (2) следует, что первый из конструктивных размеров ротора — радиус расположения внешних кромок (внешний радиус) стоек равен:

$$r_{12} = \frac{v_{уд}}{2\omega_1}. \quad (4)$$

Далее необходимо определить внутренний радиус стоек r_{11}. С точки зрения повышения производительности ИРВУ желательно принимать как можно меньшее значение данного размера, так как это приведет к повышению относительной скорости материала. В то же время равномерное распределение материала по окружности перед первой стадией измельчения наиболее качественно осуществляется при загрузке на плоскую, без каких-либо выступов поверхность диска *15* (см. рис. 2) [3]. Поэтому рекомендуется [3] принимать искомый радиус на 10 мм меньше, чем r_{12}:

$$r_{11} = r_{12} - 10. \quad (5)$$

Внутренний радиус второго ряда элементов (кольцевого выступа *16*, см. рис. 2) равен:

$$r_{21} = r_{12} + \delta_r. \quad (6)$$

Наличие гарантированного, достаточно большого радиального зазора δ_r обязательно. Зазор компенсирует погрешности изготовления деталей и сборки ротора и способствует его самоочищению от продуктов измельчения. Вследствие этого рекомендуется принимать $\delta_r = 0{,}5$ мм [3].

Ширину канала a_2 между билами второго ряда следует принимать в соответствии с рекомендациями:

– для измельчения кускового материала $a_2 = (1{,}00 \div 1{,}25) d_к$;

– для измельчения песка

$$a_2 = 2d_ч \frac{r_{12}}{\sqrt{r_{12}^2 - r_{11}^2}}, \quad (7)$$

где $d_к$ и $d_ч$ — приведенный диаметр куска и частицы измельчаемого материала соответственно.

Внешний радиус второго ряда бил

$$r_{22} = r_{21} + \Delta r_2, \quad (8)$$

где Δr_2 — толщина била 2-го ряда.

Внутренний радиус третьего ряда бил кольцевого выступа *13* (см. рис. 2)

$$r_{31} = r_{22} + \delta_r. \quad (9)$$

Ширину канала между билами третьего ряда a_3 целесообразно принимать a_3 = 2÷3 мм, а толщину бил Δr_3 = 3÷5 мм. Изготовление бил меньшей толщины может быть связано с технологическими трудностями.

Внешний радиус третьего ряда и внутренний радиус четвертого ряда бил кольцевого выступа *17* (см. рис. 2) соответственно равны:

$$r_{32} = r_{31} + \Delta r_3, \quad (10)$$

$$r_{41} = r_{32} + \delta_r. \quad (11)$$

Ширину канала между билами четвертого ряда a_4 следует выполнить равной 1 мм для измельчения материалов по ГОСТ 32520 и равной 2 мм для измельчения материалов по ГОСТ 10742. Высота бил Δr_4 = 2÷4 мм, бóльшие значения — при r_{41}, близком к 200 мм (см. рис. 3). Внешний радиус четвертого ряда бил

$$r_{42} = r_{41} + \Delta r_4. \quad (12)$$

Во избежание завышения массогабаритных показателей проектируемого измельчителя следует обеспечить выполнение условия

$$r_{42} \le 200 \text{ мм}. \quad (13)$$

В случае невыполнения условия (13) необходимо увеличить угловые скорости ω_1 и ω_2 с последующей корректировкой радиусов кольцевых выступов. Данная операция не всегда связана с изменением типа двигателя. Серийные асинхронные двигатели типов 4А, АИР, 5А способны эксплуатироваться с частотой питающего напряжения 60 Гц. Переход с 50 Гц на 60 Гц позволит повысить угловую скорость в 1,2 раза.

Расчет радиусов части ротора по варианту 1 следует считать законченным при выполнении условия

$$\varepsilon_k \le [\varepsilon], \quad (14)$$

где k = 2; 3; 4 — номер ряда; ε_k — деформация била k-го ряда, $[\varepsilon] = 0{,}1\delta_r$ — допускаемая деформация.

По **варианту 2** для нахождения угловых скоростей дисков ротора необходимо принять скорость удара, а затем предварительно задаться радиусом r_{12}. На основании анализа результатов эксперимента [5] можно сформулировать следующие рекомендации:

Диапазон скоростей удара, м/с..	30–44	45–58	59–72
Радиус r_{12}, мм.....	55–65	66–75	76–85

Далее следует рассчитать геометрические параметры конструкции ротора по формулам (4)–(14) и определить угловые скорости, обеспечивающие режим минимального напора ротора-вентилятора:

$$\omega_1 = \frac{v_{уд}(2r_{42}^2 + r_{22}^2 - r_{12}^2 - r_{32}^2)}{2r_{12}r_{42}^2};$$

$$\omega_2 = \frac{v_{уд}}{r_{12}} - \omega_1.$$

На основе теоретических расчетов и экспериментальных данных предложен алгоритм определения радиальных размеров ротора измельчителя встречного удара для двух вариантов конструкции: без минимизации напора и с обеспечением минимального напора ротора-вентилятора.

Библиографический список

1. ***Давыдов, С. Я.*** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учебное пособие / *С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев* [и др.]. — Екатеринбург : ГОЛУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 352 с.

2. ***Ахлюстина, Н. В.*** Аэродинамика ротора измельчителя встречного удара / *Н. В. Ахлюстина, В. В. Зубов* // Фундаментальные исследования. — 2014. — № 8 (часть 6). — С. 1279–1282.

3. ***Ахлюстина, Н. В.*** Управление воздушным потоком в каналах ротора измельчителя встречного удара / *Н. В. Ахлюстина, В. В. Зубов* // Горный журнал. — 2015. — № 3. — С. 126–132.

4. ***Симисинов, Д. И.*** Упрочнение ножей смесителей интенсивного действия по кривым износа / *Д. И. Симисинов, А. И. Афанасьев, В. Я. Потапов* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 8–10.

Simisinov, D. I. Strengthening the blades of a high-speed mixer on the basis of wear curves / *D. I. Simisinov, A. I. Afanas'ev, V. Ya. Potapov* // Refract. Ind. Ceram.— 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 453–455. DOI: 10.1007/s11148-016-9867-z.

5. ***Ахлюстина, Н. В.*** Физические процессы при ударном разрушении материалов в измельчителе с ротором встречного вращения / *Н. В. Ахлюстина, В. М. Таугер* // Известия вузов. Горный журнал. — 2007. — № 3. — С. 113–117. ■

Получено 19.05.17

© В. В. Зубов, Д. И. Симисинов, Н. В. Ахлюстина, М. Л. Хазин, С. Я. Давыдов, 2017 г.

Д. т. н. **Е. Н. Потапова, А. С. Манушина** (✉), **А. В. Урбанов**

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

УДК 666.321:046.4

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КАОЛИНА НА ЕГО СВОЙСТВА*

Рассмотрено влияние режимов обжига каолина на его свойства. Термообработанные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и гелевой пикнометрии. Установлено, что наиболее активный метакаолин (активность добавки 360,5 мг/г) образуется при 850 °С и изотермической выдержке 30 мин.

Ключевые слова: *каолин, режимы обжига, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, активность добавки.*

Каолиновые глины — ключевое и в современных условиях дефицитное сырье, применяемое в целлюлозно-бумажной, керамической, лакокрасочной и многих других отраслях промышленности. На производство керамических материалов расходуется только около 25 % от общего объема добычи каолина. Каолин — один из важнейших компонентов фарфоро-фаянсовых изделий: хозяйственно-бытовых, электротехнических, художественных, санитарно-строительных и др.

В основе применения каолинов для производства тонкой керамики, огнеупоров, пропантов, оптоволокна и добавок в цемент лежат термические свойства минерала каолинита [1]. При нагревании выше 550 °С структура каолинита необратимо разрушается с формированием рентгеноаморфного метакаолинита, в структуре которого до 830 °С сохраняется ближний порядок, свойственный каолиниту. При 930–1000 °С начинается нуклеация муллита. Остаточный рентгеноаморфный кремнезем переходит в кристобалит при 1250 °С. Термические реакции разложения каолинита могут происходить без плавления, но опыт изучения керамики показывает присутствие контактового расплава, который, с одной стороны, обеспечивает прочность керамических изделий, а с другой — является мешающим фактором в технологических процессах, в которых используется метакаолин [2, 3].

Метакаолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — продукт обезвоживания (дегидроксилирования) минерала каолинита, относится к одной из самых высокоэффективных пуццолановых добавок. Существуют три фактора, влияющих на вклад, который вносит метакаолин при частичной замене цемента в повышение прочности и долговечности бетонов и растворов: ускорение гидратации цемента, пуццолановые реакции с портландитом и эффект упрочняющего заполнителя. При оптимальном содержании в вяжущем метакаолин способен связывать щелочи в нерастворимые новообразования, по химическому составу аналогичные цеолитам и полевым шпатам. Это свойство обусловливает более надежную защиту бетонных изделий и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции.

Кроме того, мелкодисперсные пластинчатые частицы метакаолина обеспечивают модифицируемым бетонным и растворным смесям высокую пластичность и стойкость к расслоению, а также отсутствие липкости к инструменту при использовании строительной смеси. Эти свойства особенно ценны для высокоподвижных смесей, таких как самовыравнивающиеся смеси для полов, самоуплотняющиеся бетоны, а также литьевые ремонтные и анкерные составы.

Однако надежные результаты при использовании метакаолина в различных отраслях могут быть достигнуты только при оптимальном режиме термической обработки каолина [4, 5]. Поэтому целью данной работы является разработка режимов обжига каолина, позволяющих получить метакаолин с наибольшей гидравлической (пуццолановой) активностью.

Активность минеральных добавок, т. е. способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при нормальных условиях, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме.

В зависимости от вида каолина параметры его термообработки могут различаться. Поэтому каолин обжигали по различным температур-

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

✉
А. С. Манушина
E-mail: manushina-1994@mail.ru

ным режимам — от 600 до 900 °С с изотермической выдержкой 20–120 мин.

Термообработанные образцы, а также исходный каолин месторождения Журавлиный Лог и промышленный метакаолин, предоставленный компанией ООО «МетаРус», исследовали методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Методом гелевой пикнометрии определяли истинную плотность образцов. Анализ полученных данных показал, что исходный каолин содержит минерал каолинит (*d* равно 7,23, 4,49, 3,59, 2,56, 2,39, 1,49 Å) и примесь β-кварца (*d* равно 4,29, 3,36, 2,46, 2,29, 2,14, 1,66, 1,54 Å).

Режимы термической обработки должны существенно влиять на активность метакаолина. Низкая температура обжига будет приводить к неполной дегидратации исходного продукта, а высокая — к спеканию и образованию муллита.

Рентгенограммы всех термообработанных образцов показывают отсутствие исходной фазы каолинита (рис. 1). В качестве примеси присутствует кварц (*d* = 3,34÷3,36 Å). При низких температурах обжига (600–700 °С) в области 2θ = = 8÷11 град (рис. 1, *а*, *б*) присутствуют фазы, имеющие структуру иллита (*d* равно 10,5865, 8,3485 Å). При повышении температуры эти дифракционные отражения исчезают и остается только гало, размеры которого зависят от параметров обжига (рис. 1, *в*–*к*). При температуре 900 °С наблюдается начало кристаллизации муллита — широкое отражение в области 2,5–2,4 Å.

При 800 и 850 °С наблюдается самая большая высота гало (т. е. в обожженном продукте аморфная часть больше кристаллической, что должно сказываться на активности метакаолина). Поэтому дальнейшие исследования проводили при 800 и 850 °С с выдержкой 20, 30, 60 и 120 мин.

Анализ полученных рентгенограмм показывает (см. рис. 1), что образцы практически полностью аморфные, в качестве примеси присутствует кварц (*d* = 3,34 Å). Гало на рентгенограммах имеет разную высоту *h*. При обжиге 800 °С с выдержкой 120 мин (см. рис. 1, *и*) и 850 °С с выдержкой 30 мин (см. рис. 1, *е*) исчезает дифракционное отражение, соответствующее кристаллической фазе кварца. Высота гало при 850 °С 49 мм, что в 1,5 раза больше, чем высота гало при 800 °С (30 мм).

Таким образом, полученные результаты позволяют выбрать оптимальный температурный режим обжига каолина для получения метакаолина: температура 850 °С и продолжительность изотермической выдержки 30 мин.

Известно, что алюминий в составе каолинита имеет координационное число VI по кислороду. Термическая обработка, осуществляемая при 600–850 °С, нарушает октаэдрическую координацию ионов алюминия и практически не затрагивает кремнекислородные слои, что в целом обеспечивает сохранение слоистой морфологии, присущей исходному каолиниту. Результатом удаления гидроксильных групп из структуры каолинита является переход алюминия в координационные состояния V и IV. Поэтому образцы метакаолина, полученного при разных режимах обжига, исследовали методом инфракрасной спектроскопии.

Анализ ИК-спектров показывает, что появление полос поглощения в области 1000–1200 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связей Si–O и деформационными колебаниями связей O–H гиббситового слоя (рис. 2, *а*). Поглощение в области 900–960 $см^{-1}$ (см. рис. 2, *а*) обусловлено деформационными колебаниями OH-групп алюмокислородных октаэдров каолина (913 и 937 $см^{-1}$). В каолине присутствуют также комплексы $[AlO_6]^{9-}$. Группа полос поглощения в интервале между 3600 и 3750 $см^{-1}$ обусловлена валентными связями O–H гиббситового слоя. При обжиге при 900 °С полосы поглощения Si–O–Al сдвигаются к значениям 1130–1155 $см^{-1}$.

Количество линий или полос в спектре, их частота и интенсивность дают возможность судить о наличии тех или иных элементов симметрии у исследуемого вещества. Так, при обжиге каолина комплекс $[AlO_6]^{9-}$ переходит в $[AlO_4]^{5-}$, которому соответствуют полосы поглощения в области 400–500 $см^{-1}$ (рис. 2, *б*–*д*). Интенсивность связи O–H групп уменьшается с повышением температуры (рис. 2, *г*–*д*). Наименьшая интенсивность колебания O–H групп наблюдается при режимах обжига каолина 800 °С с выдержкой 2 ч (рис. 2, *г*–*д*) и 850 °С с выдержкой 30 мин (рис. 2, *д*), что подтверждает ранее полученные результаты и свидетельствует о наибольшей активности образовавшегося метакаолина.

Методом гелевой пикнометрии измерена истинная плотность метакаолина — масса единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии. Истинная плотность вещества зависит в основном от его химического состава, у материалов с близким химическим составом она различается незначительно. Наименьшей плотностью обладает метакаолин, обожженный при 600 °С с выдержкой 1 ч (см. таблицу). Далее при повышении температуры обжига до 700 °С (при постоянном времени термообработки), плотность несколько увеличивается, т. е. образец уплотняется, а затем при повышении температуры плотность, наоборот, начинает снижаться. Это свидетельствует о том, что образуется более активная разрыхленная структура. Образцы с меньшей плотностью должны характеризоваться большей активностью, что в дальнейшем было подтверждено при определении их пуццоланической активности.

Таким образом, определение истинной плотности показало, что наиболее активные фазы образуются при выдержке 30 мин при 850 °С. Для подтверждения этой гипотезы была определена активность всех составов.

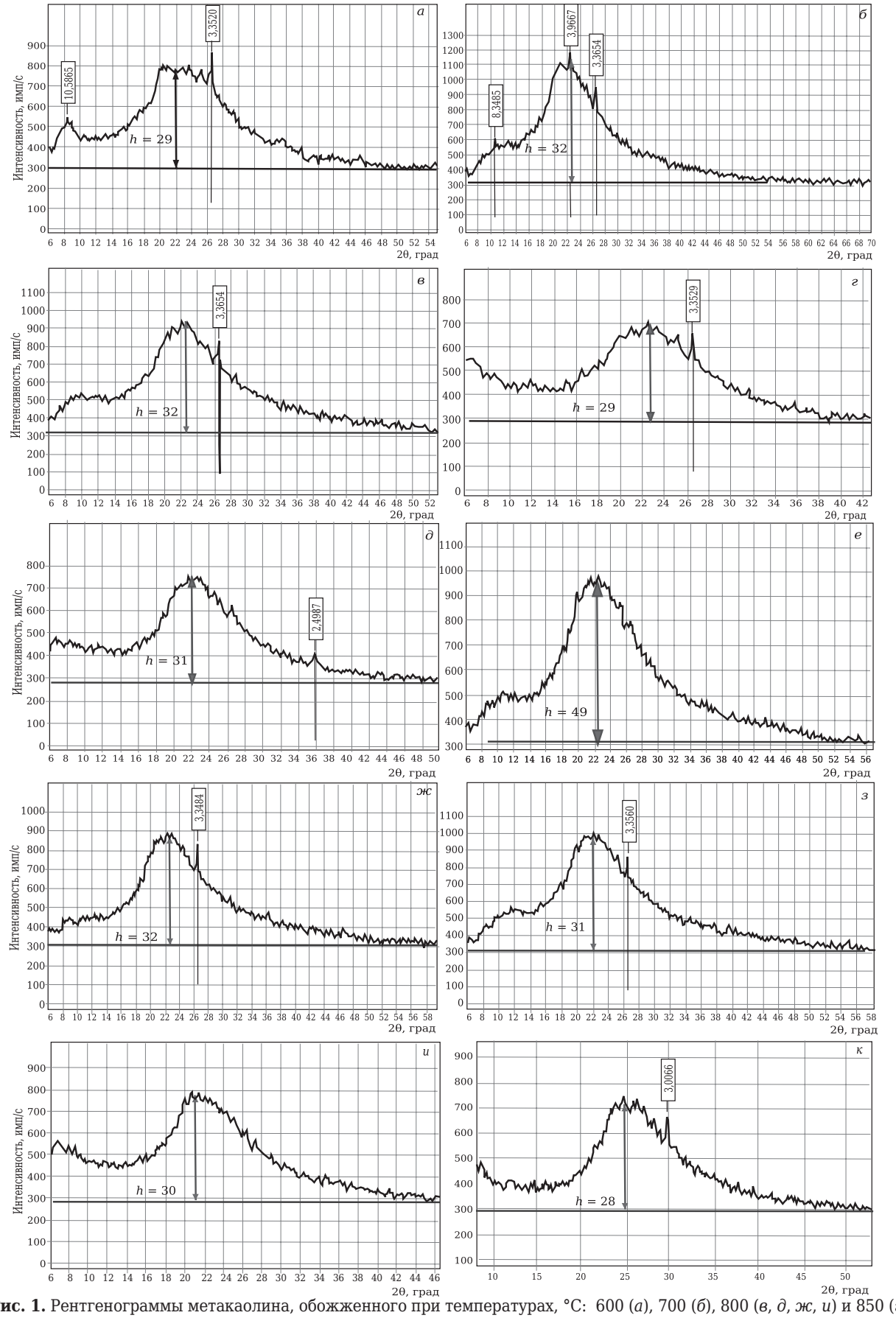


Рис. 1. Рентгенограммы метакаолина, обожженного при температурах, °С: 600 (*а*), 700 (*б*), 800 (*в*, *д*, *ж*, *и*) и 850 (*г*, *е*, *з*, *к*). Время изотермической выдержки, мин: 20 (*в*, *г*), 30 (*д*, *е*), 60 (*а*, *б*, *ж*, *з*) и 120 (*и*, *к*)

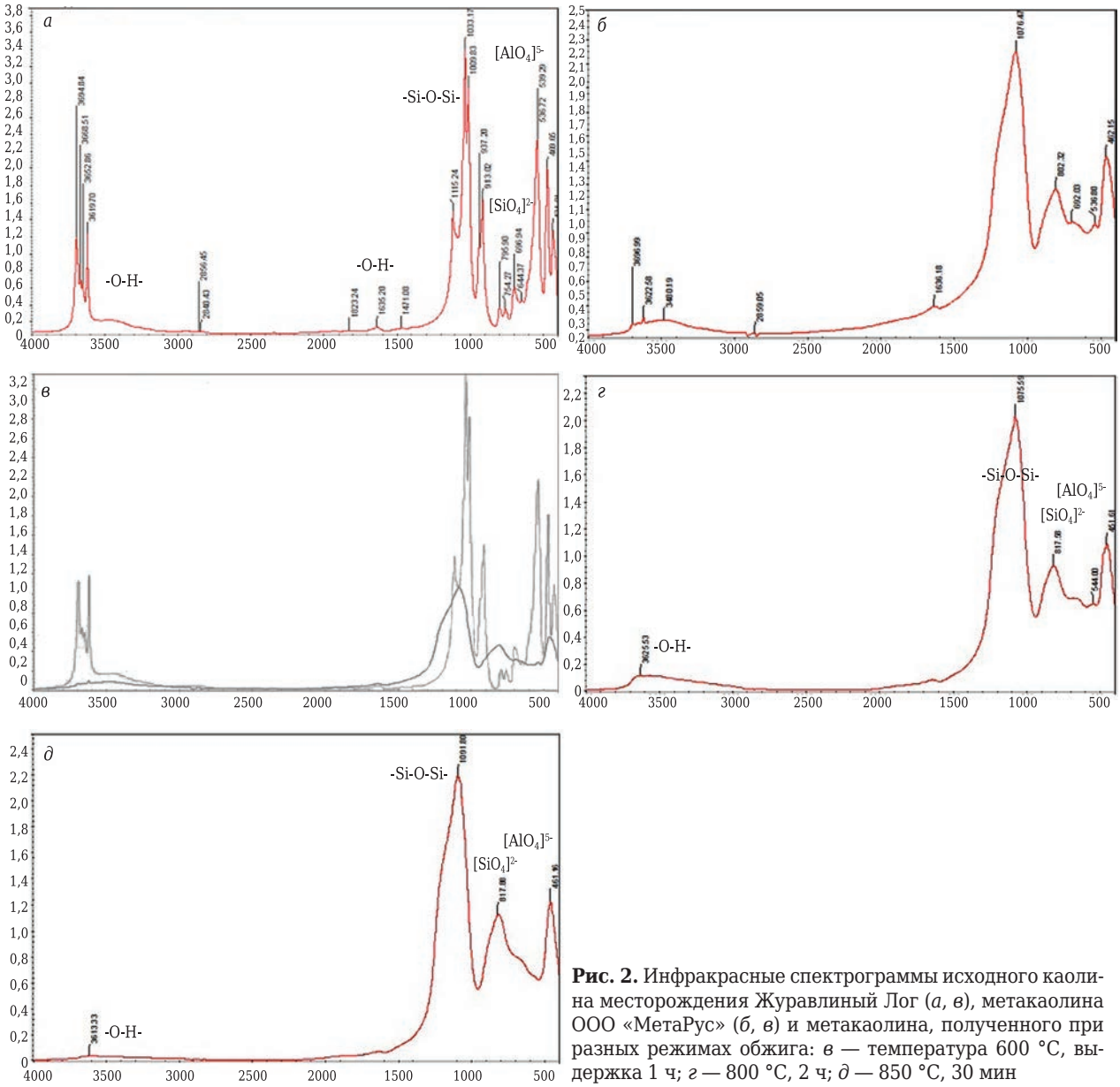


Рис. 2. Инфракрасные спектрограммы исходного каолина месторождения Журавлиный Лог (*а*, *в*), метакаолина ООО «МетаРус» (*б*, *в*) и метакаолина, полученного при разных режимах обжига: *в* — температура 600 °С, выдержка 1 ч; *г* — 800 °С, 2 ч; *д* — 850 °С, 30 мин

Плотность метакаолина, определенная методом гелевой пиктометрии

Параметры обжига		Плотность, г/см^3
температура, °С	выдержка, мин	
600	60	2,51
700	60	2,74
800	20	2,66
	30	2,66
	60	2,63
	120	2,60
850	20	2,70
	30	2,56
	60	2,58
	120	2,59
900	60	2,82
Промышленный метакаолин ООО «МетаРус»		2,57
Каолин месторождения Журавлиный Лог		2,59

Активность определяли методом поглощения по количеству гидроксида кальция, который поглощает 1 г добавки извести из известкового раствора за 30 сут [6]. Метакаолин помимо активного SiO_2 содержит активный Al_2O_3, поэтому следует ожидать повышение пуццоланической активности данных добавок:

$$[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O,\ 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O,$$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O,\ 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O.$$

Режимы термической обработки каолина оказывают существенное влияние на активность метакаолина: активность изменяется от 324,5 до 369,8 мг на 1 г добавки (рис. 3). Наибольшей активностью (360,5 мг на 1 г добавки) обладает метакаолин, полученный при обжиге при 850 °С в течение 30 мин.

В результате проведенных физико-химических исследований установлены оптимальные параметры

обжига каолина — температура 850 °С и время изотермической выдержки 30 мин. Определена активность метакаолина, достигнутая при разных температурных режимах. Наибольшей активностью (360,5 мг на 1 г добавки) характеризуется метакаолин, обожженный при 850 °С с выдержкой 30 мин, что подтверждается методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и гелевой пикнометрии. Активность промышленного метакаолина ООО «МетаРус» составляет 369,8 мг на 1 г добавки, что совпадает с активностью метакаолина, полученного в лабораторных условиях.

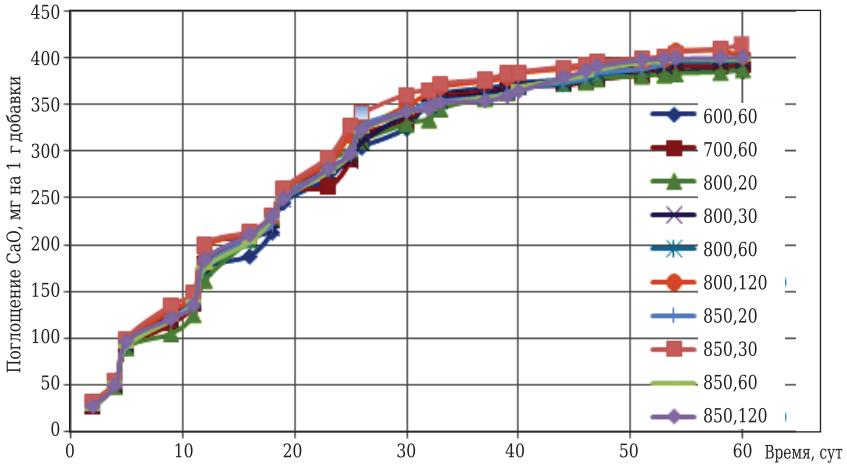


Рис. 3. Активность метакаолина, полученного при разных режимах термообработки

Библиографический список

1. ***Kovo, A.*** Kaolin to zeolites conversion / *A. Kovo* // LAP Lambert Academic Publishing, 2011. — 312 p.

2. ***Samet, B.*** Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: formulation of blended cement / *B. Samet, T. Mnif, M. Chaabouni* // Cem. Concr. Compos. — 2007. — Vol. 29. — P. 741–749.

3. ***Arikan, M.*** Properties of blended cements with thermally activated kaolin / *M. Arikan, K. Sobolev, T. Ertün* [et al.] // Construction and Building Materials. — 2009. — Vol. 23. — P. 62–70.

4. ***Aquino, W.*** The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products / *W. Aquino, D. A. Lange, J. Olek* // Cem. Concr. Compos. — 2001. — Vol. 23, № 6. — P. 485–493.

5. ***Голубков, В. В.*** Применение каолина месторождения Журавлиный Лог // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. В 2 т. Т. 2; Томский политехнический университет / *В. В. Голубков, З. В. Стафеева, Е. Н. Потапова.* — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. — С. 647–649.

6. ***Бутт, Ю. М.*** Практикум по технологии вяжущих материалов / *Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев.* — М. : Высшая школа, 1973. — 504 с. ■

Получено 29.05.17

© Е. Н. Потапова, А. С. Манушина, А. В. Урбанов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

INTERNATIONAL CONFERENCE ON
SINTERING 2017

12-16 ноября 2017 г.
г. Сан-Диего, Калифорния, США

SINTERING 2017 — Международная конференция по спеканию 2017

ТЕМЫ:

- Фундаментальные аспекты спекания
- Моделирование спекания в нескольких масштабах
- Спекание многослойных материалов и систем
- Микроструктурная эволюция процессов спекания
- Новые процессы спекания (полевые, лазерные и т. д.)
- Явление спекания при производстве добавок
- Спектральное спекание (например, горячее прессование, горячее изостатическое прессование, спекание)
- Спекание наноструктурированных материалов
- Спекание электронных материалов
- Спекание в новых энергетических и биологических приложениях
- Химические взаимодействия при спекании
- Измерения in situ и анализ спекания
- Симпозиум в честь 50-летия профессора Рэндалла М. Германа, внесшего большой вклад в науку о спекании
- Другие темы, связанные со спеканием

www.ceramics.org

Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), **К. О. Степанова**

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

УДК 666.762.1:[666.321+666.762.1.002.68

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА И ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Определены вещественный, химический и зерновой составы и свойства каолина Полетаевского месторождения. Приведены результаты исследования возможности получения на его основе плотного алюмосиликатного заполнителя для огнеупорных и керамических материалов и изделий. Введение алюмосиликатного материала позволяет получать заполнитель с повышенным содержанием Al_2O_3.

Ключевые слова: *каолин Полетаевского месторождения, алюмосиликатный материал (АСМ), техногенные отходы переработки отработанных катализаторов, муллитообразование.*

В связи с интенсификацией процессов в металлургии и химической промышленности повышаются требования к качеству огнеупорных материалов, в том числе рядовых алюмосиликатных. Интенсификация технологических процессов и изменение структуры металлургического производства сопровождается снижением потребности в алюмосиликатных огнеупорах, но требования к их качеству постоянно возрастают [1].

Основным направлением повышения качества является использование более чистых исходных материалов, что повышает температуру применения и химическую стойкость огнеупоров. Использование для производства заполнителей для рядовых алюмосиликатных огнеупоров каолинов вместо огнеупорных глин позволяет решать эту проблему, но требует модернизации технологий производства плотного заполнителя — шамота. Производство шамотных изделий включает получение шамота — синтетического плотного заполнителя, подготовку пластичной глины и изготовление изделий [2, 3]. В настоящей работе исследована возможность использования каолина Полетаевского месторождения и отходов химического производства — отработанных алюмосиликатных материалов для производства алюмосиликатных заполнителей различных марок.

Полетаевское месторождение каолина расположено в 4,5 км к северо-западу от ст. «Полетаево-1» и 20 км западнее Челябинска.

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

Геолого-разведочными работами выявлены три основных каолиноносных участка — Западный, Центральный и Южный, в пределах которых находятся 29 залежей рыхлых геологических отложений каолинов с общими запасами по категориям А + В + C_1 14,9 млн т. Разведанные участки представлены в основном каолинами, образованными при выветривании крупнозернистых биотитовых порфировидных гранитов, а также каолинами, расположенными по средним и мелкозернистым лейкократовым гранитам, мусковитам и двуслюдяным гранитам, которые в общем балансе запасов месторождения имеют второстепенное значение. По внешнему виду исходная каолиновая порода состоит из тонкодисперсного каолина и крупнозернистого кристаллического кварца.

Разделение полетаевского каолина по фракциям и определение фазового состава полученных материалов показало, что он содержит, мас. %: кварцит 5–8, каолинит 45–52 и мусковит до 40. Отдельные фракции каолина резко различаются по вещественному составу: фракция крупнее 0,1 мм представляет собой кварцевый песок, содержание которого составляет 99 %. Фракция мельче 0,063 мм представлена большим содержанием каолинита (>60 %) и мусковита (до 36 %). Фракция 0,063–0,1 содержит, мас. %: кварцит 30, каолинит 33 и мусковит 37. Для дальнейшей работы исходный каолин был обогащен мокрым способом на сите с размером ячейки 0,063 мм. Фракцию крупнее 0,063 мм исследовали на возможность применения при производстве керамических материалов, фракцию мельче 0,063 мм под индексом «Каолин обогащенный» использовали в настоящей работе.

В качестве высокоглиноземистого компонента для регулирования содержания Al_2O_3 в готовом заполнителе использовали алюмоси-

ликатный материал (АСМ) — техногенные отходы переработки промышленных отработанных катализаторов. Минеральной основой катализаторов являются технический глинозем и диатомит, на которые в процессе производства наносятся активные фазы. После вывода катализаторов из эксплуатации их перерабатывают на минеральную основу и активные фазы методами гидрохимии. Отделенные активные фазы отправляются на регенерацию, а минеральная основа, составляющая до 98 мас. % исходного продукта, в настоящее время складируется и требует разработки технологий их дальнейшего использования.

По зерновому составу АСМ содержит, мас. %: фракции крупнее 0,315 мм 0,5, 0,063–0,315 мм 2,8, мельче 0,063 мм 96,7. Фазовый состав отработанного катализатора, мас. %: опаловые породы 45–48, γ-глинозем 48–50, корунд 2–5. Химический состав используемых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1. **Химический состав исследуемых материалов, мас. %**

Оксид	Полетаевский каолин		АСМ
	исходный	обогащенный	
Al_2O_3	22,80	34,70	48,20
SiO_2	68,00	49,00	38,80
Fe_2O_3	1,15	1,78	1,30
TiO_2	0,30	0,60	0,84
CaO	0,15	0,20	1,40
MgO	0,42	0,45	3,90
R_2O	2,54	3,10	–
$\Delta m_{прк}$	6,34	10,60	5,50

Для анализа процессов, происходящих при нагревании исходного каолина, был выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА), результаты которого показаны на рис. 1. Эндотермические эффекты в области 70–120 °С связаны с удалением адсорбированной и межслоевой воды. Второй эффект в области 500–550 °С связан с удалением конституционной воды и разрушением кристаллической решетки каолинита, он сопровождается потерей массы 4,77–9,37 %. Эндотермические эффекты в области 875 и 960 °С связаны с разложением карбонатов и гидрослюдистых минералов, экзотермические при 1000 и 1230 °С обусловлены кристаллизацией муллита и кристобалита.

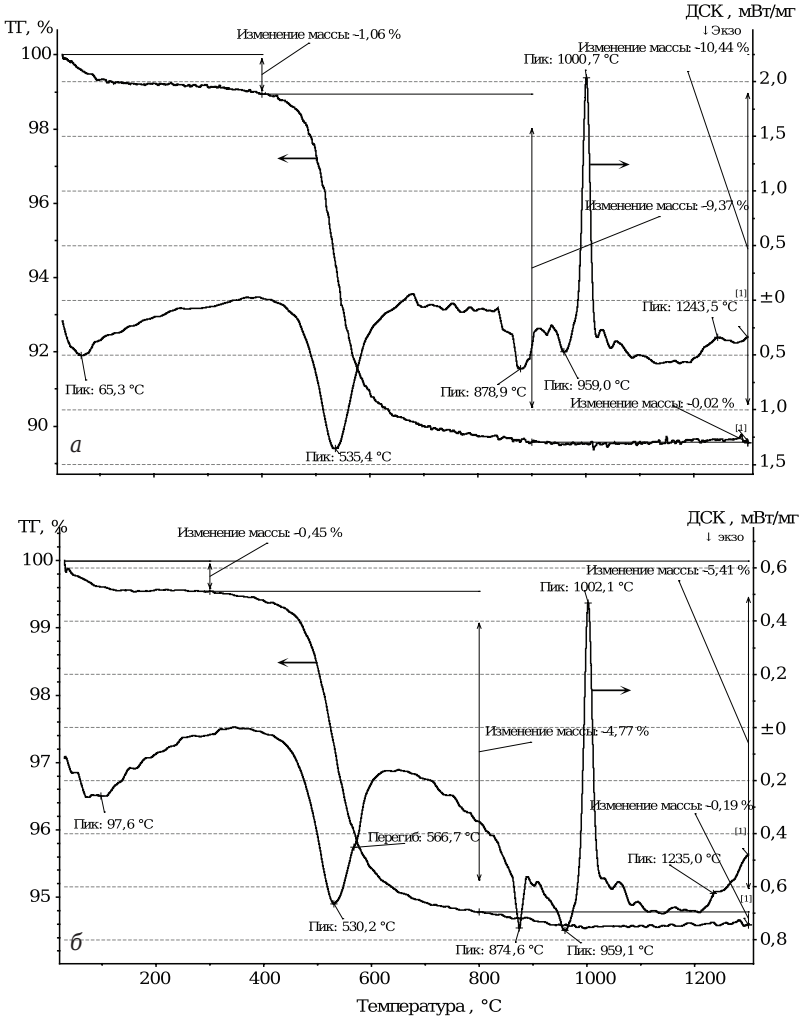


Рис. 1. Результаты ДТА-анализа полетаевского каолина: *а* — фракция мельче 0,063 мм (обогащенный); *б* — фракция 0,063–0,1 мм

Исследование реологических свойств отдельных фракций полетаевского каолина показало следующее:

– согласно ГОСТ 9169, полетаевский каолин по содержанию Al_2O_3 является полукислым, обогащенный каолин — основным. По содержанию красящих оксидов (Fe_2O_3 и TiO_2) каолин относится к группе с низким содержанием красящих оксидов;

– по пластичности полетаевский каолин относится к непластичной группе, а фракция мельче 0,063 мм — к умеренно-пластичной группе;

– по зерновому составу каолин относится к грубодисперсному сырью, обогащенный каолин — к низкодисперсному сырью.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зерновой состав проб определяли согласно ГОСТ 21216 на ситах по ГОСТ Р 51568 (ИСО 3310-1–90). Число пластичности и пластичность материала по Васильевой определяли по ГОСТ 21216.

Исследования проб на ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «STA 449 F3 Jupiter» («Netzsch-Gerätebau GmbH», Германия) с использовани-

ем программного пакета «Proteus Analysis 5.2» по методике DIN 51004:1994 Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов с использованием дифференциального термического анализа). Химический состав исследованных проб определяли эмиссионным спектральным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300 DV, ICP-OES» (PerkinElmer, США), фазовый состав — рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре с вращающимся анодом «MiniFlex 600» (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы «Rigaku – Carl Zeiss», Япония, с программами управления и сбора данных «MiniFlex guidance» и пакетом обработки данных «PDXL Basic». Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных «JSPDS», полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio). Открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409. Предел прочности при сжатии — по ГОСТ 53065.2, остаточные изменения линейных размеров при нагревании — по ГОСТ 5402.1.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В ходе работы методом совместного тонкого помола были приготовлены смеси обогащенного каолина и АСМ с расчетом на содержание (Al_2O_3 + TiO_2) в готовом заполнителе 35, 37, 40 и более 40 мас. %. Исследовали также чистый обогащенный каолин и АСМ. В качестве временного технологического связующего использовали раствор лигносульфоната (ЛСТ) плотностью 1,2 г/см^3 в количестве 5–9 мас. %. Образцы высотой и диаметром 40 мм формовали под давлением 80 МПа, сформованные образцы сушили при 110 °С в течение 24 ч и обжигали при 1400, 1500, 1600 и 1700 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства образцов обогащенного каолина и исходного АСМ представлены в табл. 2, 3 и показаны на рис. 2.

Из данных табл. 2 и рис. 2 видно, что температура спекания чистого АСМ обоих фракций составляет 1700 °С. При этом фракция 0,063–0,315 мм в процессе спекания показывает меньшие кажущуюся плотность и открытую пористость. Дополнительные исследования фазового состава образцов после термообработки (табл. 4) показывают, что крупная фракция АСМ содержит большее количество SiO_2, который в процессе термообработки не полностью связывается в муллит, остается в свободном виде и обеспечивает некоторое разрыхление при 1500–1600 °С,

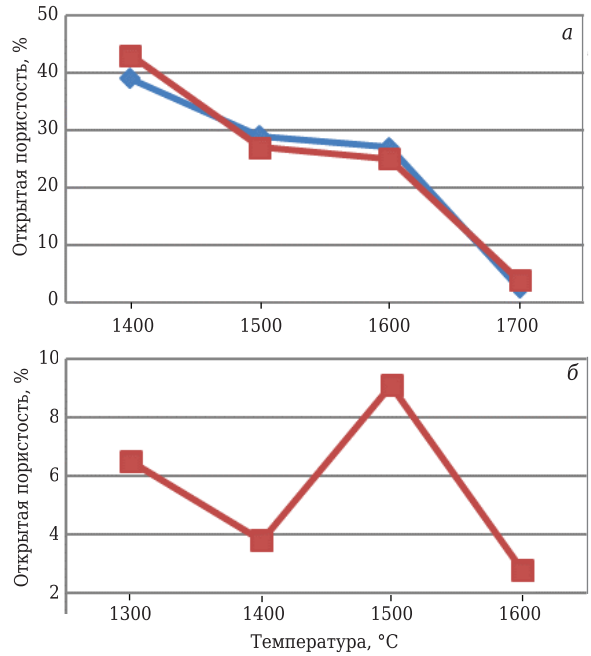


Рис. 2. Спекаемость чистого АСМ (*а*) и обогащенного каолина (*б*): ▲ — фракция 0,063–0,315 мм; ■ — фракция мельче 0,063 мм

Таблица 2. **Свойства АСМ после термообработки**

Фракция АСМ, мм	Свойство	Показатель после термообработки при температуре, °С			
		1400	1500	1600	1700
0,063–0,135	Водопоглощение, %	18,00	10,00	10,00	1,50
	Кажущаяся плотность, г/см^3	1,70	2,10	2,10	2,25
	Открытая пористость, %	39,00	29,00	27,00	2,50
< 0,063	Водопоглощение, %	17,40	10,00	9,05	1,56
	Кажущаяся плотность, г/см^3	1,98	2,12	2,24	2,43
	Открытая пористость, %	43,00	27,00	25,00	3,50

Таблица 3. **Свойства обогащенного каолина после термообработки**

Свойство	Показатель после термообработки при температуре, °С			
	1300	1400	1500	1600
Водопоглощение, %	2,30	1,00	3,50	1,00
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,27	2,25	2,23	2,28
Открытая пористость, %	6,50	4,00	9,00	3,00
Линейная усадка, %	7,80	6,80	6,00	7,10
Предел прочности при сжатии, МПа	78,00	63,00	43,00	53,00

Таблица 4. **Фазовый состав исходных материалов**

Материал	Температура обжига, °С	Содержание фазы, мас. %		
		муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	β-кристобалит	корунд
АСМ фракции, мм:				
0,063–0,315	1400	91,0	8,6	–
	1500	93,0	5,0	1,0
	1600	99,0	–	0,5
	1700	92,4	7,6	–
<0,063	1400	92,0	6,0	1,6
	1500	100,0	0,4	–
	1600	100,0	–	–
	1700	93,0	7,0	–
Обогащенный	1300	90,0	9,0	–
каолин	1400	91,0	9,0	–
	1500	95,0	5,0	–
	1600	92,0	8,0	–

но лучшее спекание при 1700 °С. Фракция мельче 0,063 мм, наоборот, обогащена Al_2O_3, что обеспечивает повышенную кажущуюся плотность и более полную муллитизацию. Следует отметить эффект частичного разложения муллита в обеих исследованных массах при 1700 °С с выделением примерно 7 % свободного SiO_2. Таким образом, оптимальной температурой обжига чистого АСМ на шамот следует считать 1600 °С.

Полетаевский каолин (см. рис. 2, *б*) имеет сложный характер спекания. В интервале 1400–1500 °С материал начинает интенсивно разрыхляться, что, вероятно, связано с процессом вторичного муллитообразования и/или кристобалитизации за счет тонкодисперсного кристаллического кварца, содержащегося в материале. Результаты исследования фазового состава образцов (см. табл. 4) показывают большее содержание муллита при температуре термообработки 1500 °С.

Исследования микроструктуры образцов (рис. 3) показывает, что чистый АСМ в обеих исследованных фракциях, представляющий собой механическую смесь частиц глинозема и диатомита, после эксплуатации и химической обработки после обжига при 1400 °С показывает высокую степень муллитообразования, но плохо спекается. Общая пористость составляет 30–40 %, поры размерами от 0,5–2,0 до 200–300 мкм образуют ансамбли сложной формы. Видны точечные включения фазы с высокой отражательной способностью (стекло или остатки активных фаз, не удаленные при химической переработке). Отдельные зерна имеют точечные

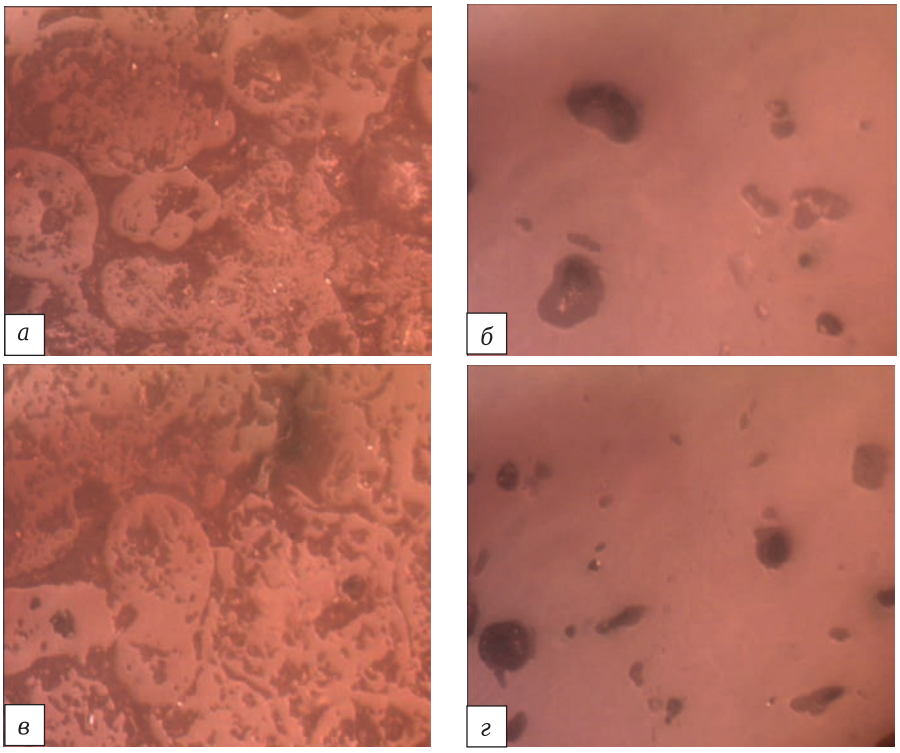


Рис. 3. Микроструктура образцов АСМ: фракций 0,063–0,315 мм (*а*, *б*) и мельче 0,063 мм (*в*, *г*) после обжига при 1400 (*а*, *в*) и 1700 °С (*б*, *г*)

контакты спекания. Структура образцов после термообработки при 1700 °С плотная, керамическая. Поры округлые, средние и крупные, размерами от 5–15 до 70–100 мкм, общая пористость 5–7 %. Количество фазы с высоким коэффициентом отражения существенно уменьшается.

Каолин фракции мельче 0,063 мм показывает высокую степень муллитообразования и плотную, хорошо спеченную структуру уже после термообработки при 1400 °С (рис. 4, *а*). Поры округлые и изометричные, размерами от 0,5–1,0 до 100–150 мкм, общая пористость составляет 6–9 %. После термообработки при 1600 °С (рис. 4, *б*) структура образцов принципиально не меняется, количество пор и их размеры уменьшаются до 3–5 % и до 30–50 мкм соответственно. В образцах практически отсутствует вторая фаза. Таким образом, оптимальной температурой обжига на шамот обогащенного полетаевского каолина следует считать интервал 1350–1400 °С, а АСМ — 1650–1700 °С.

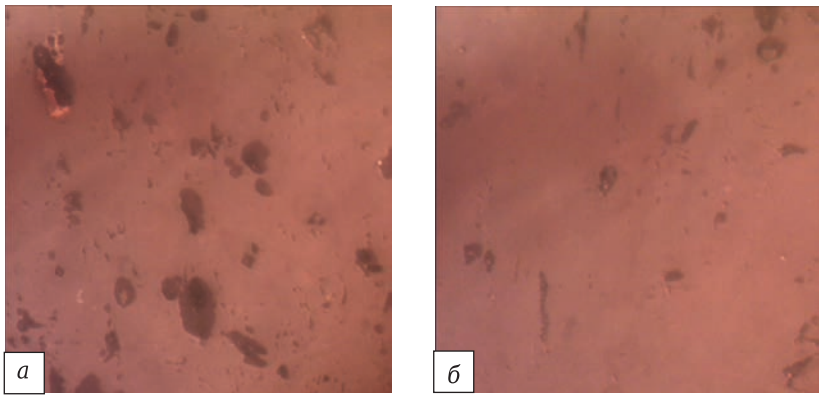


Рис. 4. Микроструктура образцов обогащенного каолина после термообработки при 1400 (*а*) и 1600 °С (*б*)

Исследование спекания смесей обогащенного каолина и АСМ представлено в табл. 5 и показано на рис. 5.

Все исследованные смеси показывают примерно одинаковый характер изменения свойств в зависимости от температуры термообработки, повторяющий характер спекания каолина: смеси хорошо спекаются до температуры 1400–1450 °С, затем происходит разрыхление при 1500 °С и последующее спекание при 1600 °С. Разрыхление структуры объясняется, по-видимому, вторичным муллитообразованием (табл. 6) происходящим в АСМ.

Наилучшими свойствами обладают смеси с 10 мас. % АСМ. При температуре обжига 1300–1400 °С их водопоглощение составляет 1,09–3,09 %, а предел прочности при сжатии 47–78 МПа. Дальнейшее увеличение содержания АСМ в смеси приводит к повышению температуры и времени обжига материала для преодоления последствий вторичного муллитообразования. Вследствие муллитообразования происходит закономерное ухудшение свойств образцов при всех температурах обжига с ростом содержания в них АСМ (см. рис. 5).

Исследование микроструктуры образцов, полученных из смесей обогащенного каолина и АСМ, показывает (рис. 6), что увеличение количества АСМ закономерно ведет к ухудшению спекания образцов при 1400 и 1600 °С. Кроме того, с ростом количества АСМ появляется вторая фаза с высоким коэффициентом отраже-

Таблица 5. **Свойства образцов смесей обогащенного каолина и АСМ после термообработки**

Каолин / АСМ	Свойство	Показатель после термообработки при температуре, °С			
		1300	1400	1500	1600
90 / 10	Водопоглощение, %	1,09	3,09	6,59	1,40
	Кажущаяся плотность, г/см^3	2,28	2,10	2,11	2,33
	Открытая пористость, %	3,10	6,80	17,40	3,80
	Линейная усадка, %	11,70	12,40	8,70	9,50
	Предел прочности при сжатии, МПа	78,40	46,60	40,00	54,70
80 / 20	Водопоглощение, %	4,59	4,14	9,09	4,52
	Кажущаяся плотность, г/см^3	2,21	2,16	1,92	2,12
	Открытая пористость, %	12,70	10,50	21,80	11,90
	Линейная усадка, %	12,50	12,20	8,60	9,70
	Предел прочности при сжатии, МПа	70,80	54,00	44,30	55,40
70 / 30	Водопоглощение, %	4,59	5,49	10,40	5,36
	Кажущаяся плотность, г/см^3	2,27	2,28	1,90	2,21
	Открытая пористость, %	13,03	16,00	25,30	14,70
	Линейная усадка, %	12,10	12,30	8,40	10,60
	Предел прочности при сжатии, МПа	62,80	59,00	39,20	41,60
60 / 40	Водопоглощение, %	8,23	6,68	11,30	7,32
	Кажущаяся плотность, г/см^3	2,10	2,07	1,86	2,03
	Открытая пористость, %	21,60	17,30	28,40	18,40
	Линейная усадка, %	12,20	12,10	8,70	11,30
	Предел прочности при сжатии, МПа	51,70	47,20	31,60	43,60

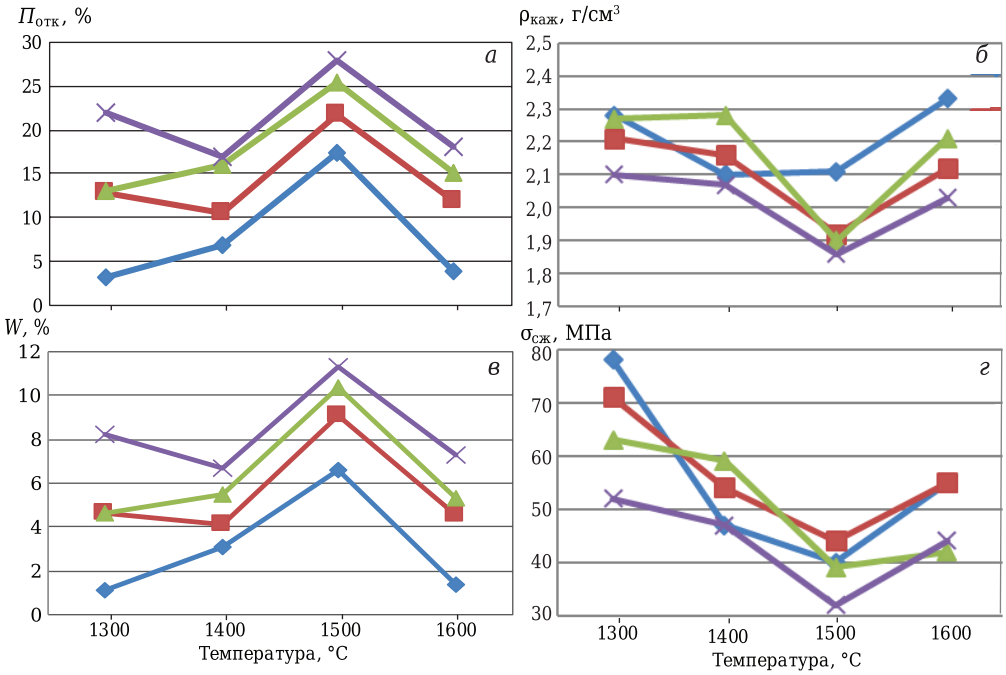


Рис. 5. Свойства образцов смесей с 10 (◆), 20 (■), 30 (▲) и 40 (×) мас. % АСМ после термообработки: *а* — открытая пористость $П_{отк}$; *б* — кажущаяся плотность $ρ_{каж}$; *в* — водопоглощение *W*; *г* — предел прочности при сжатии $σ_{сж}$

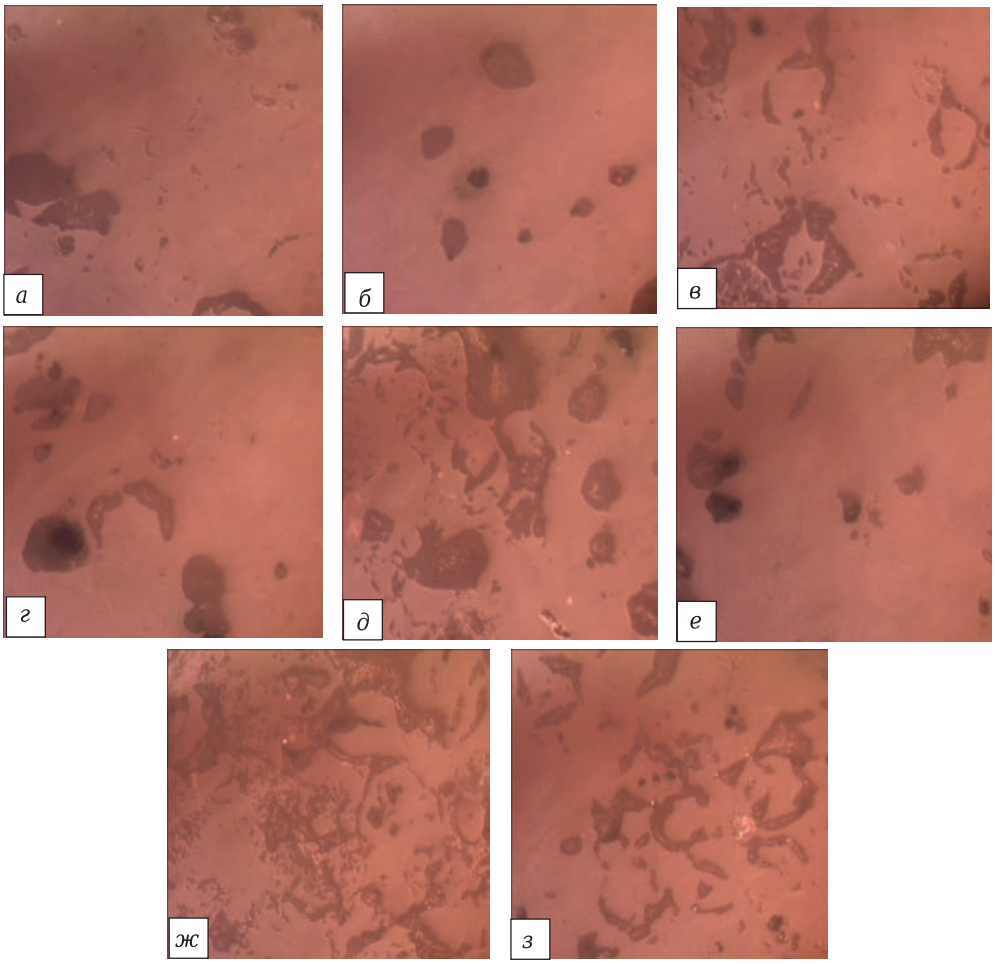


Рис. 6. Микроструктура образцов из смесей обогащенного каолина и АСМ, взятых в соотношении 90 / 10 (*а*, *б*), 80 / 20 (*в*, *г*), 70 / 30 (*д*, *е*) и 60 / 40 (*ж*, *з*), после термообработки при 1400 (*а*, *в*, *д*, *ж*) и 1600 °С (*б*, *г*, *е*, *з*)

Таблица 6. **Фазовый состав образцов после термообработки**

Каолин / АСМ	Фаза	Содержание фазы, мас. %, в образце после термообработки при температуре, °С			
		1300	1400	1500	1600
90 / 10	Муллит	90,0	89,0	94,0	92,0
	Кварц	9,0	11,0	4,0	7,5
	β-Кристобалит	1,0	–	1,0	–
80 / 20	Муллит	87,0	88,0	91,0	86,0
	Кварц	12,0	–	7, 0	–
	β-Кристобалит	1,0	1,0	2,0	1,0
	α-SiO_2	–	11,0	–	13,0
70 / 30	Муллит	83,0	85,0	97,0	84,0
	Кварц	12,0	13,0	2,0	–
	β-Кристобалит	5,0	2,0	1,0	1,0
	α-SiO_2	–	–	–	15,0
60 / 40	Муллит	82,0	86,0	95,0	94,0
	Кварц	9,0	9,0	4,0	5,0
	β-Кристобалит	9,0	5,0	1,0	–
	Корунд	–	–	–	1,0

ния (стеклофаза или активная фаза материала). Если в смеси с соотношением 90/10 мас. % плотноспеченная структура с изолированными крупными порами получается уже после термообработки при 1400 °С (см. рис. 6, *а*), то в смеси с соотношением 60/40 мас. % после термообработки при 1600 °С структура остается не полностью спеченной; поры вытянутые, сохраняют форму межзеренного пространства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования обогащенного каолина Полетаевского месторождения для производства алюмосиликатных заполнителей различных марок при введении в его состав АСМ. Реологические свойства обогащенного каолина позволяют формовать из него плотный брикет. Температура спекания чистого обогащенного каолина составляет 1300–1400 °С, при этом образцы показывают водопоглощение 1,0–2,3 %, предел прочности при сжатии 63–78 МПа, плотную структуру с округлыми, изолированными порами и практическим отсутствием второй фазы.

Введение в полетаевский каолин отходов промышленности — АСМ в количестве до 10 мас. % не меняет характер спекания каолина и позволяет получать при 1300–1400 °С качественный шамот с плотной структурой, содержанием Al_2O_3 до 40 мас. %, водопоглощением 1,0–3,0 %, пределом прочности при сжатии 47–78 МПа. Увеличение содержания АСМ в смеси приводит к необходимости повышения температуры и длительности обжига шамота для достижения тех же качественных показателей.

Библиографический список

1. ***Аксельрод, Л. М.*** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / *Л. М. Аксельрод* // Черная металлургия. — 2013. — № 3. — С. 125–143.

2. ***Кащеев, И. Д.*** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

3. ***Хоменко, Е. С.*** Современная технология получения шамота высоких марок на основе качественного каолинового сырья / *Е. С. Хоменко, О. А. Миршавка, В. В. Коледа, Р. Ю. Чернышова* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 9. — С. 20–24. ■

Получено 03.07.17
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

С. В. Зайцев, к. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **Е. А. Дороганов**, **Т. А. Вареникова**, **М. А. Смирнова**

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

УДК 666.762.1.017:620.193.4

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МУЛЛИТОКАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Представлены данные по исследованию стойкости объемно-модифицированных огнеупорных композитов на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ) муллитокарбидкремниевого состава к воздействию расплавов борсиликатного стекла и металлургического шлака. Установлены закономерности изменения краевого угла смачивания и степень пропитки расплавами агрессивных сред в зависимости от способа формования в сравнении с показателями заводского прототипа.

Ключевые слова: *коррозионная стойкость, композиты, искусственные керамические вяжущие, карбид кремния, высокоглиноземистый шамот.*

Алюмосиликатные композиты в настоящее время являются одним из распространенных видов огнеупорных материалов, поскольку обладают высокими эксплуатационными характеристиками при больших температурах. С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к металлургическим и другим высокотемпературным процессам возникает необходимость расширения ассортимента огнеупоров и создания новых огнеупорных композитов, способных надежно работать при высоких температурах в агрессивных средах [1, 2]. К таким материалам относятся муллитокорундовые огнеупоры, которые используются в различных отраслях отечественной и зарубежной промышленности [3, 4]. В области создания новых высокоэффективных огнеупорных композитов большой интерес также вызывают бескислородные материалы на основе карбида кремния, которые характеризуются высокими механическими свойствами при комнатной и повышенных температурах, хорошей химической инертностью, повышенной теплопроводностью, высокой износо- и коррозионной стойкостью [5–8].

Один из способов повышения стойкости огнеупорных композитов — объемное модифицирование структуры путем введения в их состав искусственных керамических вяжущих (ИКВ), полученных по специальной технологии [9, 10]. В данной работе проведены исследования стойкости к расплавам стекла и шлака объемно-модифицированных огнеупорных материалов на основе ИКВ муллитокарбидкремниевого состава.

✉
В. А. Дороганов
E-mail: dva-vadjik1975@mail.ru

В качестве основных исходных компонентов для исследований использовали высокоглиноземистый шамот марки ШВГ-77 и черный карбид кремния. Совместный синтез ИКВ на основе 30 % карбида кремния и 70 % муллитокорундового шамота проводился в шаровой мельнице в оптимальной области pH (pH = 8–9) при постадийной загрузке материала [9, 10]. Из 50 % синтезированного ИКВ и 50 % заполнителя оптимального зернового состава на основе высокоглиноземистого шамота были отформованы образцы в виде плиток размерами 50×50×10 мм методами вибропрессования и полусухого формования в соответствии с рекомендациями [11]. Образцы высушивали при 100–110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы и обжигали в лабораторной электропечи при 1300 °С в окислительной среде с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. В качестве прототипа (заводской состав) смоделирован состав муллитокорундового огнеупора, соответствующий марке МКС-72, образцы которого формовали методом полусухого прессования.

Степень смачиваемости прототипа и экспериментальных образцов расплавами шлака и коричневого стекла оценивали по значению краевого угла смачивания, который определяли по методике «сидячей капли» в температурном диапазоне от 800 до 1400 °С [12]. Расплавы существенно различаются по поверхностному натяжению и химическому составу (табл. 1), а также моделируют эксплуатационные условия воздействия высокотемпературных агрессивных сред в металлургической и стекольной промышленности.

Таблица 1. **Состав и поверхностное натяжение расплавов**

Расплав	Химический состав, мас. %										Поверхностное натяжение*², мН/м²
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Li_2O	K_2O	Fe_2O_3	MnO	
Металлургический шлак	26,8	–	6,4	45,4	12,3	–	–	–	8,1	1,0	471
Коричневое стекло	76,0	8,4	0,52*¹	2,5	1,7	7,3	2,08	1,3	0,2	–	268

*¹ Указано содержание ZrO_2.
*² Расчетное значение.

На рис. 1 представлены средние значения краевого угла смачивания расплавами стекла и шлака при различных температурах. При повышении температуры происходит существенное снижение сил поверхностного натяжения на границах раздела фаз, вследствие чего краевой угол смачивания уменьшается. Наименьшим краевым углом смачивания при использовании расплава стекла (см. рис. 1, *а*) характеризуется образец заводского состава МКС-72, у экспериментальных образцов значения угла на 20–60 % больше. Анализ графической зависимости при использовании расплава шлака (см. рис. 1, *б*) показывает, что экспериментальные образцы в температурном интервале начала расплавления шлака характеризуются меньшим краевым углом смачивания по сравнению с прототипом. Начиная с 1350 °С смачиваемость экспериментальных образцов постепенно снижается по сравнению с этим показателем заводских образцов практически в 1,5–2 раза.

Анализ диаграмм значений краевого угла смачивания образцов при конечной температуре (рис. 2) испытания показал, что в случае использования для испытаний расплава стекла максимальным краевым углом смачивания и, соответственно, максимальной стойкостью характеризуются экспериментальные образцы, сформованные виброформованием, а минимальным значением угла и минимальной стойкостью образцы заводского состава и полусухого прессования (рис. 2, *а*). При использовании в качестве корродиента расплава шлака наибольший угол характерен для экспериментальных образцов, сформованных полусухим прессованием (рис. 2, *б*).

Одним из главных показателей, определяющих эффективность футеровок, является их коррозионная стойкость, т. е. способность сохранять эксплуатационные свойства при взаимодействии с агрессивными продуктами производства. Это означает, что при прямом контакте футеровки с горячими расплавами материал огнеупора не должен пропитываться и вступать с ними во взаимодействие. Для изучения данных факторов были проведены исследования коррозионной стойкости экспериментальных составов и заводского прототипа тигельным методом. Для этого изготавливали методом полусухого прессования и виброформованием образцы в виде тиглей с отверстием диаметром 20–25 и глубиной 35 мм. Образцы-тигли заполняли коричневым стеклом и шлаком, помещали в электрическую печь, на-

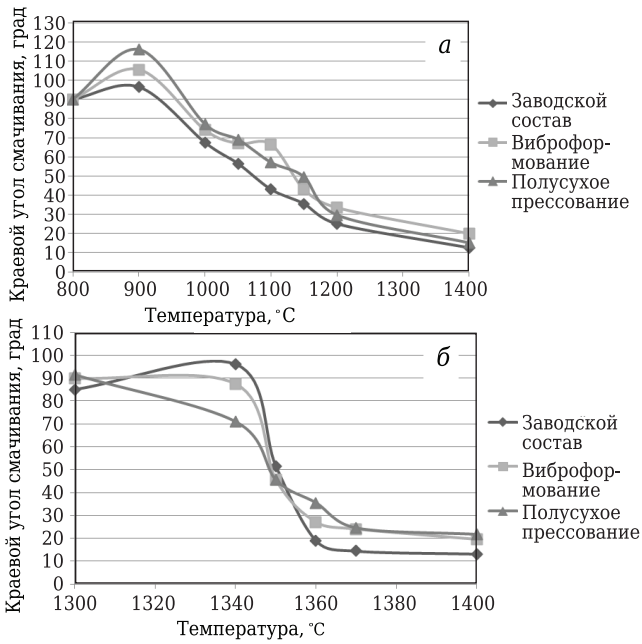


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания образцов расплавом стекла (*а*) и шлака (*б*) от температуры обжига

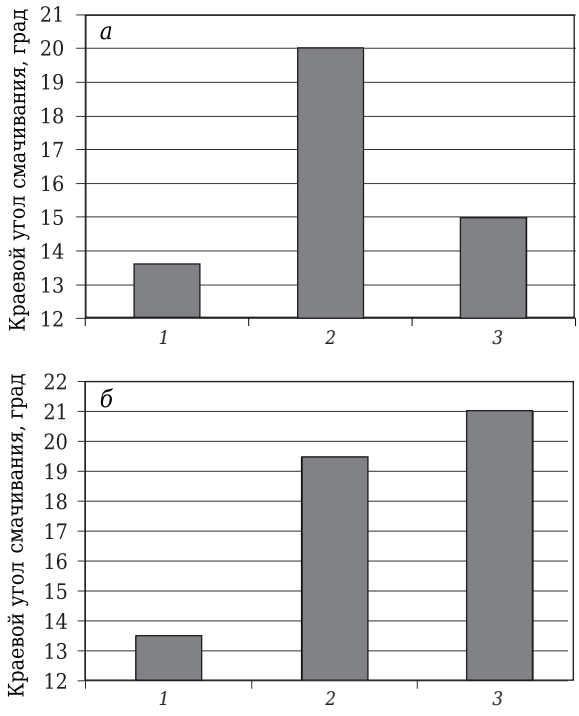


Рис. 2. Зависимость угла смачивания расплавом стекла (*а*) и шлака (*б*) при 1400 °С : *1* — заводской образец; *2* — виброформование; *3* — полусухое прессование

гревали до 1300 °С и выдерживали при максимальной температуре в течение 2 ч.

Для оценки характера взаимодействия материала с расплавом были проведены исследования макроструктуры образцов. С помощью алмазного инструмента образцы разрезали вдоль оси симметрии и измеряли площадь пропитки. Величина площади характеризует интенсивность проникновения расплава в структуру материала и их взаимодействие: чем больше площадь, тем интенсивнее пропитка и взаимодействие и, следовательно, ниже коррозионная стойкость огнеупора. Результаты оценки пропитки образцов расплавами коричневого стекла и шлака представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2.

Как видно на рис. 3 и 4, материал тиглей на основе ИКВ практически не подвержен разъеданию и пропитке расплавами коричневого стекла и шлака в отличие от заводских образцов. Согласно [13], это связано с тем, что при термической обработке на поверхности экспериментальных образцов синтезируется тонкая пленка муллита, которая способствует предотвращению дальнейшего окисления карбида кремния и тем самым существенно снижает открытую пористость образцов. Использование в качестве связующего в огнеупорном материале ИКВ муллитокарбидкремниевого состава существенно снижает интенсивность взаимодействия материала с расплавами стекла и шлака.

Таблица 2. **Пропитка образцов расплавами**

Расплав	Пропитка, %		
	заводского образца	экспериментальных образцов, полученных	
		виброформованием	полусухим прессованием
Коричневое стекло	6,5	0,4	0,9
Шлак	23,5	1,5	1,2

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что экспериментальные образцы имеют низкую смачиваемость расплавами коричневого стекла и шлаков по сравнению с этой характеристикой заводских образцов. Исследования коррозионной стойкости образцов показало, что большее воздействие на огнеупор оказывает расплав шлака и значительно меньшее расплав стекла, причем шлакоустойчивость экспериментальных образцов в несколько раз превосходит шлакоустойчивость заводского прототипа. Установлено, что при эксплуатации в расплавах коричневого стекла можно использовать экспериментальные образцы, сформованные виброформованием, в условиях действия расплава шлака следует применять экспериментальные образцы, сформованные полусухим прессованием.

* * *

Работа выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

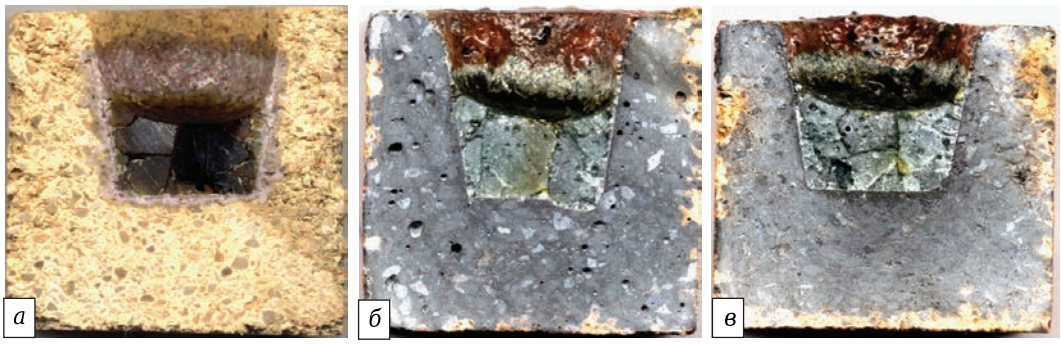


Рис. 3. Макроструктура среза после испытания на стеклоустойчивость заводского (*а*) и экспериментальных образцов-тиглей, сформованных вибропрессованием (*б*) и полусухим формованием (*в*)

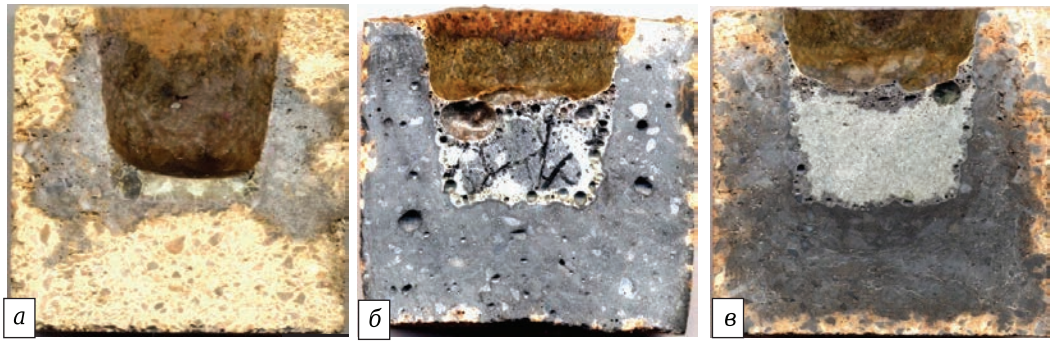


Рис. 4. Макроструктура среза после испытания на шлакоустойчивость заводского (*а*) и экспериментальных образцов-тиглей, сформованных вибропрессованием (*б*) и полусухим формованием (*в*)

Библиографический список

1. ***Soltan, A***. Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach / *A. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 16. — P. 4573–4592.

2. ***Дороганов, В. А.*** Огнеупорные материалы на основе искусственной керамической вяжущей суспензии карбидокремниевого состава / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.

3. ***Meng, B.*** Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials / *B. Meng, J. Peng* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 2. — P. 1525–1531.

4. ***Kong, X.*** Effects of pyrolusite additive on the microstructure and mechanical strength of corundum–mullite ceramics / *X. Kong, Y. Tian, Y. Chai* // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, Is. 3, Part B. — P. 4294–4300.

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

6. ***Lim, K.*** Mechanical properties of electrically conductive silicon carbide ceramics / *K. Lim, Y. Kim, R. Kim* // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 7, Part B. — P. 10577–10582.

7. ***Филонов, К. Н***. Новая профилированная керамика на основе карбида кремния / *К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен* // Известия РАН. Серия Физическая. — 2009. — Т. 73, № 10. — С. 1460–1462.

8. ***Zhang, J.*** Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering / *J. Zhang, D. Jiang* // Materials & Design. — 2015. — Vol. 65. — P. 12–16.

9. ***Пивинский, Ю. Е.*** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 688 с.

10. ***Дороганов, В. А.*** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / *В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.

Doroganov, V. A. Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / *V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.

11. ***Зайцев, С. В.*** Исследование искусственных керамических вяжущих и композитов на основе муллито-корундового состава / *С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 46–49.

12. ***Дороганов, В. А.*** Модификация огнеупорных керамических композитов покрытиями на основе соединений титана и циркония / *В. А. Дороганов, В. М. Нарцев, И. Ю. Морева* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 7. — С. 37–43.

Doroganov, V. A. Modification of refractory ceramic composites with coatings based on compounds of titanium and zirconium / *V. A. Doroganov, V. M. Nartsev, I. Yu. Moreva* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 272–277.

13. ***Зайцев, С. В.*** Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе Al_2O_3–SiO_2–SiC / *С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 32–36.

Zaitsev, S. V. Study of artificial ceramic binder properties in the system Al_2O_3–SiO_2–SiC / *S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530. ■

Получено 23.05.17
© С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Т. А. Вареникова, М. А. Смирнова, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018
Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.
г. Мюнхен, Германия

На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

http://www.ceramitec.com

К. т. н. **С. Н. Перевислов**[1] (✉), д. т. н. **И. Б. Пантелеев**[1], д. т. н. **А. П. Шевчик**[1], **М. В. Томкович**[2]

[1] *ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия*

[2] *ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.546.281'261].017:620.17

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LPSSiC-МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Методом свободного жидкофазного спекания получены плотные ($\rho_{отн}$ = 99,5 %) материалы на основе карбида кремния. В качестве спекающей добавки использовали эвтектическую смесь компонентов MgO, Y_2O_3 и Al_2O_3, соответствующую составу на линии гранат – шпинель. При подготовке шихтовых порошков использовали метод химического осаждения из растворов солей, образующих в дальнейшем оксиды эвтектического состава, равномерно распределенные на частицах порошка карбида кремния. Полученные материалы имеют высокие показатели механических свойств: $E_{упр}$ = 410 ГПа, $\sigma_{изг}$ = 680 МПа, K_{Ic} = 6,0 МПа·м$^{1/2}$, *HV* 21,5 ГПа, значения которых близки к показателям горячепрессованных карбидкремниевых материалов.

Ключевые слова: *жидкофазно-спеченные материалы на основе карбида кремния (LPSSiC-материалы), соосаждение, механические свойства.*

ВВЕДЕНИЕ

С начала 80-х гг. XX века метод жидкофазного спекания является объектом пристального внимания многих исследователей. Наиболее распространенными активирующими добавками для жидкофазно-спеченных материалов на основе карбида кремния (LPSSiC-материалы) являются оксиды систем Y_2O_3-Al_2O_3, MgO–Y_2O_3–Al_2O_3 и др. [1–3]. Технологическая стадия подготовки шихтовых материалов включает механическое перемешивание исходных компонентов (частиц SiC, MgO, Y_2O_3 и Al_2O_3) с последующим спеканием образцов при 1850–1950 °С. В соответствии с таким способом получения LPSSiC-материалов невозможно добиться равномерного перемешивания, распределения оксидов между частицами SiC и получения гомогенного шихтового порошка, что влияет на спекаемость SiC-материала и снижает уровень механических свойств конечных изделий. Растворный метод смешивания компонентов системы SiC–*Me*O в последние 20 лет активно изучали [4–11], в результате чего был сделан вывод, что для получения качественной LPSSiC-керамики с высоким уровнем механических свойств необходимо: 1 — гомогенное распределение активирующих спекание добавок и распределение их между частицами SiC; 2 — снижение общего количества добавок [4]. Растворные методы смешивания компонентов: золь-гель метод [5, 6] и метод соосаждения из раствора солей (CSS) [7–9] — нашли широкое применение при получении оксидных композиций, например в системе Y_2O_3–Al_2O_3 [6, 7] или ZrO_2–Al_2O_3 [10, 11]. В последнее время они используются также для качественного распределения оксидов между частицами второй фазы: основа — Al_2O_3, добавки компонентов систем SiC–Y_2O_3 [12] и SiC_w–Y_2O_3 [13]; основа — муллит, добавки SiC – алюмо-иттриевый гранат (YAG) [14]; основа — Si_3N_4, добавки SiC–Y_2O_3 [15] и YAG [16].

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что при равномерном распределении оксидных компонентов (методом CSS) удается достичь высокого уровня механических свойств LPSSiC-материалов, соизмеримого с уровнем свойств горячепрессованных карбидкремниевых материалов (HPSiC).

✉

С. Н. Перевислов
E-mail: perevislov@mail.ru

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве спекающей добавки использовали трехкомпонентную смесь оксидов, соответствующую эвтектическому составу на линии гранат – шпинель трехкомпонентной диаграммы состояния системы MgO–Y_2O_3–Al_2O_3 (MYA). Гомо-

генные смеси системы SiC–MYA готовили двумя способами.

По первому способу использовали метод нанесения оксидов на порошок карбида кремния методом соосаждения из раствора солей [17]. В качестве исходных материалов использовали следующие компоненты: порошок α-SiC ($d_{0,5}$ = = 0,85 мкм), водный раствор нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, водный раствор нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, водный раствор нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, осадитель NaOH для $Mg(NO_3)_2$, осадитель NH_4OH для $Al(NO_3)_3$ и $Y(NO_3)_3$. Растворы готовили в пересчете на массовые проценты из солей и дистиллированной воды непосредственно перед проведением процесса осаждения. Концентрацию растворов и суспензий с SiC выбирали таким образом, чтобы после осаждения и термообработки шихтовые порошки соответствовали соотношению компонентов составов 1S–4S (табл. 1).

Осаждение $Mg(OH)_2$ начинается при pH = 8,7, а заканчивается при pH = 10,9. Термодеструкция $Mg(OH)_2$ заканчивается примерно при 400 °С образованием MgO. Значение pH начала осаждения $Al(OH)_3$ 4,6–4,8, $Y(NO_3)_3$ 7,4. Термодеструкция $Al(NO_3)_3$ до Al_2O_3 происходит при 700 °С, $Y(NO_3)_3$ до Y_2O_3 при 650 °С [18]. При рассмотрении условий соосаждения принято во внимание, что совместно осадить ионы Mg^{2+} и Al^{3+} (Y^{3+}) невозможно. Это связано с тем, что ион Mg^{2+} не осаждается водным раствором аммиака, а ионы Al^{3+} и Y^{3+} трудно полностью осадить раствором NaOH одновременно с ионом Mg^{2+}.

Задачу получения гомогенных смесей системы SiC–MgO–Al_2O_3–Y_2O_3 (составы 1S–4S) решили путем осаждения гидроксида магния на 1/2 объема порошка SiC, используя в качестве осадителя раствор NaOH и осаждения на вторую часть (1/2 объема порошка SiC) гидроксидов алюминия и иттрия с использованием в качестве осадителя раствор NH_4OH. Растворы нитратов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и отдельно $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде равномерно перемешивали с порошком SiC. Применяли гетерогенный метод осаждения, приливая суспензию (порошок SiC в растворе солей) к осадителю. При многократном промывании дистиллированной водой и фильтрации раствора на поверхности порошка SiC остаются два вида осадка: первый — $Al(OH)_3$ и $Y(OH)_3$ и второй — $Mg(OH)_2$. Полученную смесь SiC + $Al(OH)_3$ + $Y(OH)_3$ подвергали термообработке при 700 °С, а смесь SiC + $Mg(OH)_2$ — при 400 °С до образования агломерированных шихтовых порошков SiC–Al_2O_3–Y_2O_3 и SiC–MgO, которые измельчали в планетарной мельнице до размера частиц $d_{0,5}$ = 1 мкм. Измельченные порошки, соответствующие составу композиционных материалов (см. табл. 1), пластифицировали 2 %-ным раствором органического связующего и подвергали грануляции. Методом полусухого

Таблица 1. **Составы композиций керамики SiC–MYA и их теоретическая плотность**

Состав	Содержание, мас. %				$\rho_{теор}$, г/см^3
	SiC	Al_2O_3	Y_2O_3	MgO	
Температура спекания 1860 °С					
1P	95	0,35	2,05	2,60	3,25
2P	90	0,70	4,10	5,20	3,30
3P	85	1,05	6,15	7,80	3,34
4P	80	1,40	8,20	10,40	3,38
Температура спекания 1800 °С					
1S	95	0,35	2,05	2,60	3,25
2S	90	0,70	4,10	5,20	3,30
3S	85	1,05	6,15	7,80	3,34
4S	80	1,40	8,20	10,40	3,38

формования под давлением 100 МПа прессовали образцы размерами 6×6×60 мм, которые сушили, а затем спекали в среде аргона при 1800±10 °С (составы 1S–4S).

По второму способу оксидные композиции готовили совместным перемешиванием оксидов с SiC в барабанном смесителе в течение 20 ч, пластифицировали 2 %-ным раствором органического связующего и гранулировали. Методом полусухого формования, под давлением 100 МПа, изготовляли образцы размерами 6×6×60 мм, которые сушили, а затем спекали в среде аргона при (1860±10) °С (составы 1P–4P). Для подготовки композиций использовали следующие исходные порошки: α-SiC ($d_{0,5}$ = 0,85 мкм), MgO ($d_{0,5}$ = = 0,85 мкм), Y_2O_3 ($d_{0,5}$ = 0,85 мкм) и Al_2O_3 ($d_{0,5}$ = = 0,85 мкм). Составы композиций и их теоретическая плотность $\rho_{теор}$ приведены в табл. 1.

Линейную усадку и потерю массы образцов при спекании определяли расчетным путем, исходя из исходных и конечных размеров и массы материалов, плотность и пористость спеченных образцов — методом гидростатического взвешивания, относительную плотность вычисляли, исходя из теоретической плотности. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке «Rigaku Smartlab 3». Модуль упругости $E_{упр}$ определяли динамическим методом на установке «ЗВУК-230», измеряя резонансную частоту продольных колебаний, микроструктуру и размер зерен SiC — на электронном микроскопе «Quanta 200», предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ — на разрывной машине «Shimadzu AG-300kNX», микротвердость *HV* — на твердомере «Shimadzu HMV-G»; коэффициент трещиностойкости K_{Ic} — на твердомере по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечатка Виккерса. Исследовательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [19], что оксиды, полученные методом соосаждения из раствора солей, вступают во взаимодействие с образованием алюмо-иттриевого граната (YAG) при температуре значительно

более низкой (1000–1050 °С), чем температура синтеза YAG (1500–1550 °С) из микропорошков [20]. Для системы $MgO–Y_2O_3–Al_2O_3$ (MYA) характерна аналогичная зависимость снижения температуры синтеза. Известно [17], что керамика на основе SiC с нанесенными методом соосаждения наноразмерными оксидными частицами спекается до высокой плотности ($\rho_{отн}$ = 99,5 %) при 1860–1930 °С — меньшей температуре, чем стандартный LPSSiC-материал.

В процессе спекания происходит синтез MYA (≥1100 °С), усадка материала за счет скольжения и поворота частиц SiC друг относительно друга (1500–1600 °С), уплотнение материала путем массопереноса и контактного спекания частиц SiC до получения плотного монолитного материала (1800 °С). Результаты РФА подтверждают наличие в материале фаз SiC, YAG и магнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) (рис. 1).

Плотность полученных LPSSiC-материалов увеличивается с ростом содержания оксидной добавки (табл. 2). Сравнивая свойства материалов SiC + MYA, спеченных при (1860±10) и (1800±10) °С, следует отметить, что при более низкой температуре процесс спекания полностью завершается. При меньшей температуре процессы массопереноса более замедлены, что определяет меньший размер зерен SiC у LPSSiC-материалов, спеченных при (1800±10) °С. Материал, состоящий из мелких зерен SiC, связанных тонкими прослойками оксидов, обладает высоким уровнем упругих и механических свойств (см. рис. 2). Минимальная пористость зафиксирована у материала SiC + 20 мас. % MYA, спеченного при (1800±10) °С; его пористость $П$ = = 0,4±0,1 %, при относительной плотности $\rho_{отн}$ = = 99,5±0,1 % (см. табл. 2).

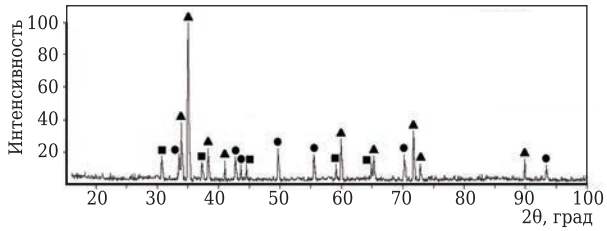


Рис. 1. Дифрактограмма образца 3S, спеченного при 1800 °С: ▲ — SiC; ● — YAG; ■ — $MgAl_2O_4$

Высокая плотность и низкая пористость объясняются малой потерей массы LPSSiC-материала, спеченного при (1800±10) °С. С ростом содержания оксидов в материале увеличи-

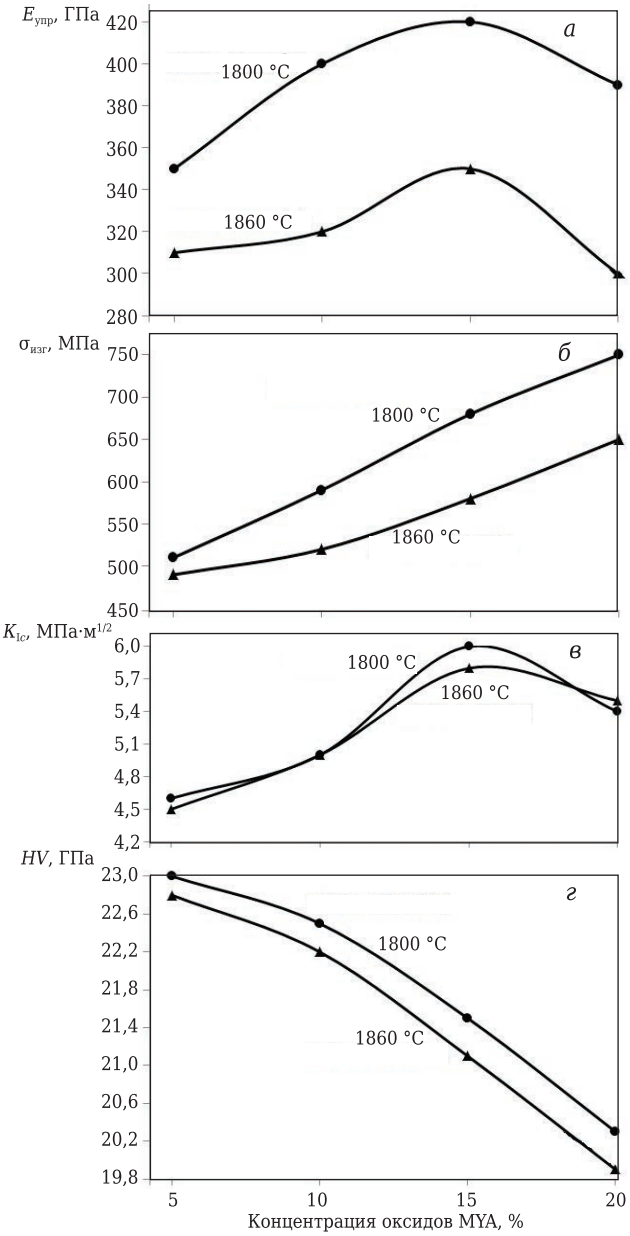


Рис. 2. Зависимость $E_{упр}$ (*а*), $\sigma_{изг}$ (*б*), коэффициента трещиностойкости K_{Ic} (в) и твердости по Виккерсу HV (*г*) LPSSiC-материала от концентрации оксидов MYA при разной температуре спекания (указана на кривых)

Таблица 2. **Свойства спеченной керамики SiC–MYA**

Состав	Усадка при спекании (У±0,2), %	Потеря массы при спекании (Δm±0,2), %	Плотность ($\rho_{отн}$±0,1), %	Пористость ($П$±0,1), % об.	Размер зерен SiC $d_{0,5}$, мкм
1P	18,4	2,3	97,3	2,5	1,3
2P	19,3	2,6	98,7	1,2	1,8
3P	19,9	3,1	99,1	0,8	2,3
4P	20,0	3,7	99,3	0,6	2,9
1S	19,0	1,3	98,0	1,9	1,1
2S	19,8	1,5	99,0	0,9	1,3
3S	20,3	1,8	99,5	0,5	1,6
4S	20,5	2,0	99,5	0,4	1,9

ваются потери массы при спекании, в основном из-за взаимодействия SiC с *Me*O с образованием летучих компонентов.

У материалов с низкой пористостью зафиксированы высокие значения $E_{упр}$. При возрастании плотности и уменьшении пористости $E_{упр}$ растет до критического значения, когда содержание оксидов в материале, имеющем малый $E_{упр}$, начинает преобладать и общие показатели упругости снижаются (см. рис. 2, *а*). Максимальные значения $E_{упр}$ (415±20) ГПа зафиксированы у LPSSiC-материала с 15 % мас. MYA, спеченного при (1800±10) °С. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ LPSSiC-материала при увеличении содержания оксидов монотонно возрастает. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (750±10) МПа достигнуты у LPSSiC-материала с добавкой 20 мас. % MYA (см. рис. 2, *б*). Сравнивая полученный результат со значениями LPSSiC, полученного по стандартной технологии [20], можно отметить повышение уровня $\sigma_{изг}$ на 20 %. Трещиностойкость является одной из главных характеристик конструкционных материалов, значение коэффициента трещиностойкости (K_{Ic}) напрямую зависит от свойств материала (высоких $E_{упр}$ и $\sigma_{изг}$). Кривые K_{Ic} носят экстремальный характер с максимумом в точке оптимального состава (15 % мас. MYA). Дальнейшее увеличение содержания оксидов приводит к плавному снижению K_{Ic} (см. рис. 2, *в*). Зависимости твердости по Виккерсу *HV* имеют линейный характер с уменьшением значений твердости при возрастании содержания оксидов в материале. Высокая твердость *HV* 23,0±0,2 ГПа достигнута у материала SiC + 5 % мас. MYA, спеченного при (1800±10) °С (см. рис. 2, *г*). Такой уровень твердости обеспечивается благодаря однородной структуре LPSSiC-материала, в котором основой являются зерна SiC (составляющие главный вклад в твердость), скрепленные тонкими прослойками оксидов (см. рис. 2, *г*).

При увеличении количества оксидных активирующих добавок (25–30 мас. %) в композиционном материале его свойства сдвигаются в сторону свойств оксикарбидных материалов [21]. Повышение плотности, связанное с ростом содержания оксидных добавок (до 20 мас. %), сопровождается (в результате меньших $E_{упр}$ и *HV* оксидных материалов) снижением $E_{упр}$ до (380±20) ГПа и *HV* до (18,5±0,2) ГПа. Большие объемы оксидных фаз между зернами SiC не способствуют замедлению движения трещин, что снижает уровень K_{Ic} до (3,5±0,2) МПа·м$^{1/2}$.

Структура LPSSiC-материалов состоит преимущественно из мелких зерен SiC с редкими включениями крупных (рис. 3), что подтверждает результаты анализа определения размера зерен SiC (см. табл. 2). Процесс жидкофазного спекания включает следующие стадии: расплавление оксидов; уплотнение материала за счет перестройки и скольжения частиц SiC вдоль границ друг друга, растворение и перекристаллизация через жидкую фазу [22]. По механизму растворение – перекристаллизация происходит уплотнение частиц материала, содержащего большое количество оксидов (≥10 мас. %), что видно из рис. 3. Материал состоит из оксидной фазы (светлое) и зерен SiC

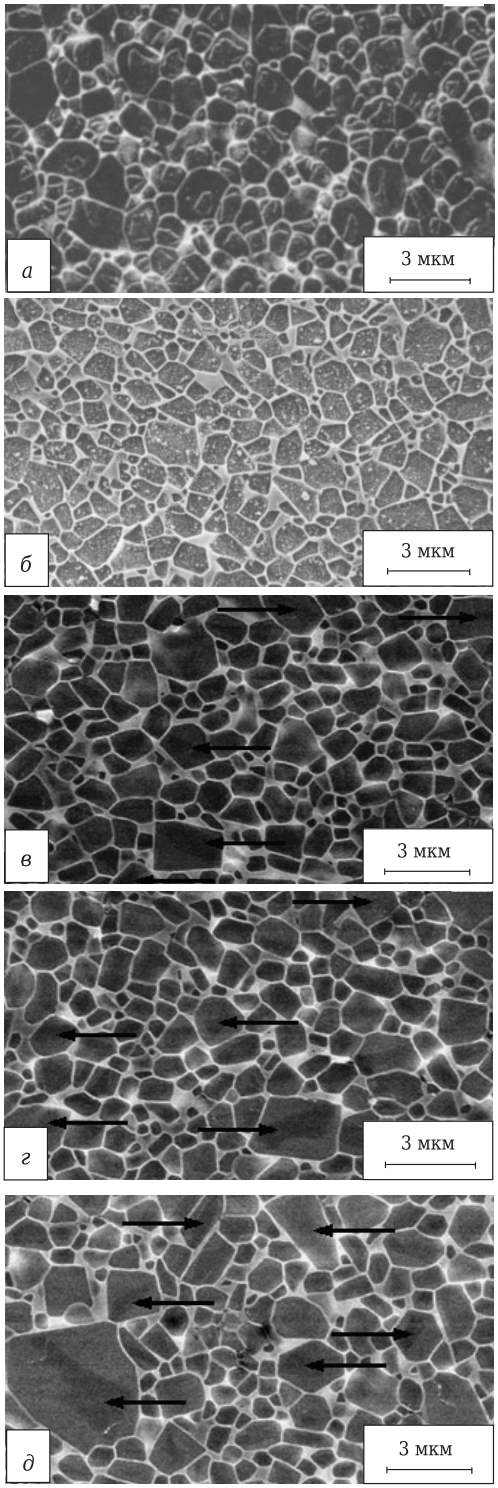


Рис. 3. Микроструктура LPSSiC-материалов, спеченных с разным содержанием оксидов MYA: *а* — 5 мас. %, 1860 °С; *б* — 5 мас. %, 1800 °С; *в* — 10 мас. %, 1800 °С; *г* — 15 мас. %, 1800 °С; *д* — 20 мас. %, 1800 °С

(серое) из оболочек и ядер (показаны на рис. 3, *в–д* стрелками). Аналогичная структура ядро – оболочка характерна, в частности, для материалов на основе нитрида кремния: Si_3N_4–MgO [23], Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3 [24, 25] и Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 [26]. Разрушение материалов идет преимущественно по интеркристаллитному механизму: трещина распространяется по оксидной фазе, огибая зерна SiC, без их разрушения (рис. 4).

С применением метода соосаждения из раствора солей для гомогенного распределения оксидов по поверхности частиц SiC можно получить материалы с уровнем механических свойств на 20–30 % выше, чем у LPSSiC-материалов (10 мас. % YAG), изготовленных по стандартной технологии с $\sigma_{изг}$ = (520±10) МПа, K_{Ic} = (4,5±0,2) МПа·м$^{1/2}$, *HV* (21,0±0,2) ГПа [20] и приближающихся к уровню свойств горячепрессованных HPSiC-материалов с $\sigma_{изг}$ = (700±10) МПа, K_{Ic} = = (7,0±0,2) МПа·м$^{1/2}$, *HV* (24,0±0,2) ГПа [26].

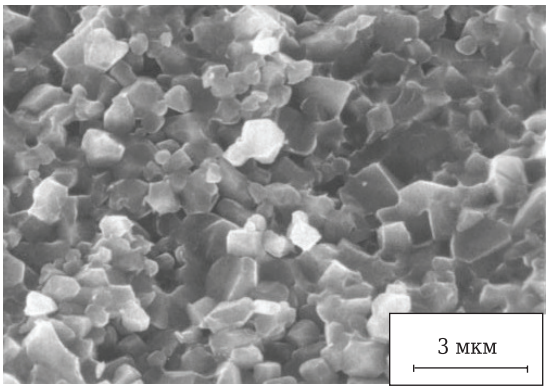


Рис. 4. Фрактограмма LPSSiC-материала (SiC + 10 % мас. MYA)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За счет применения метода соосаждения при подготовке порошков композиций системы SiC–MgO–Al_2O_3–Y_2O_3 удалось снизить температуру спекания LPSSiC-материалов до 1800 °С при высоком качестве получаемых образцов — $\rho_{отн}$ = (99,5±0,1) %, *П* = (0,4±0,1) %. Полученные материалы обладают высоким уровнем механических свойств: $E_{упр}$ = (410±20) ГПа, $\sigma_{изг}$ = (680±10) МПа, K_{Ic} = (6,0±0,2) МПа·м$^{1/2}$, *HV* (21,5±0,2) ГПа, что на 20–30 % выше, чем LPSSiC-материалов, полученных по стандартной технологии. Несмотря на уменьшение в LPSSiC-материале количества оксидной активирующей добавки до 5 мас. % в них сохраняется высокий уровень механических свойств: $E_{упр}$ = (350±20) ГПа, $\sigma_{изг}$ = (510±10) МПа, K_{Ic} = (4,6±0,2) МПа·м$^{1/2}$, *HV* (23,0±0,2) ГПа.

* * *

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 17-03-00863\17.

Библиографический список

1. ***Kim, Y. W.*** Effect of initial particle size on microstructure of liquid-phase sintered α-silicon carbide / *Y. W. Kim, J. Y. Kim, S. H. Rhee, D. Y. Kim* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20, № 7. — P. 945–949.

2. ***Lee, S. G.*** Effect of sintering-additive composition on fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC ceramics / *S. G. Lee, W.-H. Shim, J.-Y. Kim, W. T. Kwon* // J. Mater. Sci. Lett. — 2001. — Vol. 20, № 2. — P. 143–146.

3. ***Cho, K.-S.*** R-curve behavior of layered silicon carbide ceramics with surface fine microstructure / *K.-S. Cho, H.-J. Choi, J.-G. Lee, Y. W. Kim* // J. Mater. Sci. — 2001. — Vol. 36, № 9. — P. 2189–2193.

4. ***Hidaka, N.*** Hot-pressing and mechanical properties of SiC ceramics with polytitanocarbosilane / *N. Hidaka, Y. Hirata, S. Sameshima, H. Sueyoshi* // Journal of Ceramic Processing and Research. — 2004. — Vol. 5, № 4. — P. 331–336.

5. ***Li-Ming, W.*** Colloidal processing and liquid-phase sintering of SiC / *W. Li-Ming, W. E. I. Wen-Cheng* // J. Ceram. Soc. Jpn. — 1995. — Vol. 103, № 1197. — P. 434–443.

6. ***Guo, X.-Zh.*** Sintering and microstructure of silicon carbide ceramic with $Y_3Al_5O_{12}$ added by sol-gel method / *X.-Zh. Guo, H. Yang* // Journal of Zhejiang University. Science. B. — 2005. — Vol. 6, № 3. — P. 213–218.

7. ***Nien, Y. T.*** Synthesis of nano-scaled yttrium aluminum garnet phosphor by co-precipitation method with HMDS treatment / *Y. T. Nien, Y.-L. Chen, I.-G. Chen* [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 93, № 1. — P. 79–83.

8. ***Hidaka, N.*** Doctoral Dissertation, Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Doctorate № 227. — 285 p.

9. ***Zhang, Y.*** Surface modification of ceramic powders by complexes of metal ions in aqueous media / *Y. Zhang* // J. Mater. Sci. Lett. — 2002. — Vol. 21, № 22. — P. 1723–1725.

10. ***Kikkawa, S.*** Soft solution preparation methods in a ZrO_2–Al_2O_3 binary system / *S. Kikkawa, A. Kijima, K. Hirota, O. Yamaguchi* // Solid State Ionics. — 2002. — Vol. 151, № 1. — P. 359–364.

11. ***Lorca, J. L.*** Influence of the Y_2O_3 content and temperature on the mechanical properties of melt-grown Al_2O_3–ZrO_2 eutectics / *J. L. Lorca, J. Y. Pastor, P. Poza, J. I. Pena* // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 4. — P. 633–639.

12. ***Kim, H. S.*** Bending strength and crack-healing behavior of Al_2O_3/SiC composites ceramics / *H. S. Kim, M. K. Kim, S. B. Kang* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2008. — Vol. 483. — P. 672–675.

13. ***Nakao, W.*** Critical crack-healing condition for SiC whisker reinforced alumina under stress / *W. Nakao, M. Ono, S. Lee* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 16. — P. 3649–3655.

14. ***Andoa, K.*** Crack healing behaviour and high-temperature strength of mullite/SiC composite ceramics / *K. Andoa, M.-Ch. Chua, K. Tsujib* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 8. — P. 1313–1319.

15. ***Nam, K. W.*** Crack-healing behavior and bending strength of Si_3N_4/SiC composite ceramics by SiO_2 colloidal / *K. W. Nama, M. K. Kimb, S. W. Park* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2007. — Vol. 471, № 1. — P. 102–105.

16. ***Park, D.-C.*** Effect of nitrate salts as sintering additives during the ball-milling process of silicon nitride powders / *D.-C. Park, T. Yano, T. Iseki, K. Urabe* // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 12. — C. 2967–2973.

17. ***Перевислов, С. Н.*** Соосаждение оксидов из раствора солей на поверхность частиц карбида кремния / *С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, С. В. Вихман* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 9. — С. 9–16.

18. ***Ахметов, Н. С.*** Общая и неорганическая химия / *Н. С. Ахметов* ; 5-е изд., перераб и доп. — М. : Высшая школа, 2006. — 743 с.

19. ***Nien, Y.-T.*** Synthesis of nano-scaled yttrium aluminum garnet phosphor by co-precipitation method with HMDS treatment / *Y.-T. Nien, Y.-L. Chen, I.-G. Chen* [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 93, № 1. — P. 79–83.

20. ***Castillo-Rodríguez, M.*** Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α-SiC sintered with liquid phase Y_2O_3–Al_2O_3 / *M. Castillo-Rodríguez, A. Munoz, A. Domínguez-Rodríguez* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26, № 12. — P. 2397–2405.

21. ***Strecker, K.*** Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y_2O_3, Al_2O_3/Y_2O_3 and SiO_2/Y_2O_3 additions / *K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo* [et al.] // Materials Research. — 1999. — Vol. 2, № 4. — P. 249–254.

22. ***Perevislov, S. N.*** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / *S. N. Perevislov* // Glass Ceram. — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268.

23. ***Sirota, V.*** Microstructural and physical properties of magnesium oxide-doped silicon nitride ceramics / *V. Sirota, O. Lukianova, V. Krasilnikov* [et al.] // Results in Physics. — 2016. — Vol. 6. — P. 82, 83.

24. ***Krasil'nikov, V. V.*** Investigation of the structure of Si_3N_4-based ceramic with Al_2O_3 and Y_2O_3 additives / *V. V. Krasil'nikov, V. V. Sirota, A. S. Ivanov* [et al.] // Glass Ceram. — 2014. — Vol. 71, № 1/2. — P. 15–17.

25. ***Lukianova, O. A.*** Mechanical and elastic properties of new silicon nitride ceramics produced by cold isostatic pressing and free sintering / *O. A. Lukianova* // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 10. — P. 13716–13720.

26. ***Zhou, Y.*** Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure / *Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 14. — P. 2689–2696. ■

Получено 20.06.17
© С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик, М. В. Томкович, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MINERALS METALS METALLURGY MATERIALS
www.mmmm-expo.com
12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India
CO-SPONSORED BY
Ministry of Steel
Ministry of Mines
Ministry of Earth Sciences
Ministry of External Affairs
Ministry of Micro Small & Medium Enterprises
Department of Commerce
Ministry of Heavy Industries and Public Enterprises
Council of Scientific & Industrial Research
GOVERNMENT OF INDIA
सत्यमेव जयते

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 и ковки 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/

К. т. н. **В. А. Войтович**, **Р. Р. Шварев** (✉), к. х. н. **Е. А. Захарычев**, **Е. П. Феоктистова**, д. т. н. **Р. Я. Дебердеев**, к. х. н. **Н. С. Захарычева**

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», г. Нижний Новгород, Россия

УДК 621.926

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АППАРАТОВ ВИХРЕВОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрено применение аппаратов вихревого слоя для сухого измельчения и доизмельчения различных порошкообразных материалов: кварцевого песка, цемента, микромрамора, мела, доломита, диатомита. Экспериментально подтверждена высокая эффективность данных аппаратов. Установлены некоторые технологические особенности помола в аппарате вихревого слоя порошкообразных материалов.

Ключевые слова: *аппарат вихревого слоя, тонкое измельчение, помол, порошковые материалы.*

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупоры, как формованные, так и неформованные, изготавливают из порошков различных минералов, размеры частиц которых должны быть в субмиллиметровом или даже нанодиапазонах ввиду влияния размера частиц на качество готового продукта. В настоящее время эти порошки получают преимущественно измельчением исходного сырья. Измельчение производится такими наиболее распространенными способами, как изгиб, истирание, раздавливание, раскалывание, удар. В различных помольных устройствах разрушение твердых тел происходит одновременно несколькими способами, т. е. комбинированным воздействием, но преобладающими являются один или два способа. Наиболее оптимальный способ измельчения выбирают, исходя из физических свойств твердого тела. На выбор способа измельчения также может оказывать влияние исходный размер частиц и в большей степени требуемый размер частиц, образующихся при помоле. Для производства огнеупоров помол исходного сырья производят в основном в шаровых мельницах. В них измельчение происходит преимущественно истиранием — наименее эффективным способом диспергирования твердых тел [1].

В наши дни одним из наиболее эффективных по совокупности свойств оборудованием для измельчения являются аппараты вихревого слоя (АВС), изобретенные Д. Д. Логвиненко [2]. Удельная мощность, подводимая к единице объема, занимаемого вихревым слоем, достигает величины порядка 10^3 кВт/м^3 [3]. Это на несколько порядков выше, чем, например, в рабочей зоне вибро- и шаровых мельниц. Наряду с этим у них нет узлов трения, их можно считать энергосберегающим оборудованием, так как удельный расход электроэнергии в них в 3–5 раз меньше, чем, например, у шаровых мельниц. Принцип работы АВС: измельчение осуществляется ферромагнитными рабочими телами цилиндрической формы, помещенными в трубу из немагнитного материала, в которой создается вращающееся электромагнитное поле. Совокупность рабочих тел, вращающихся и соударяющихся в электромагнитном поле, образует так называемый вихревой слой, способный эффективно перемешивать и измельчать различные материалы. Несмотря на многие преимущества АВС перед другим мелющим оборудованием, они до сих пор не нашли широкого применения в промышленности. Значительное количество работ, опубликованных разными научными коллективами в последние годы, свидетельствует о росте интереса к установкам данного типа. Работы посвящены интенсификации процессов получения биодизельного топлива [2–5], повышению прочности резин при механоактивации углеродных наполнителей [6], улучшению свойств цементов и бетонов [7–10], получению ангидритовых вяжущих [11].

Улучшение свойств материалов, содержащих твердые частицы, в процессе обработки в АВС

✉
Р. Р. Шварев
E-mail: rus.shwarev@yandex.ru

связано, как правило, с измельчением этих частиц и активацией их поверхности. Например, в работе [6] после обработки в АВС наблюдалось увеличение удельной поверхности различных углеродных наполнителей, входящих в состав резин, что способствовало повышению прочности резин на 40–50 %. Также было доказано увеличение эффективности реакционно-способных упрочняющих добавок, которыми предварительно активировали углеродные наполнители в АВС. В работе [8] было показано, что обработка в АВС цементного теста приводит к росту прочности бетона и пенобетона на 36–40 %, что объясняется увеличением доли мелкой (мельче 20 мкм) фракции частиц цемента с 44 до 71 %. В работе [9] повышение прочности пенобетона за счет предварительной обработки рабочей суспензии из портландцемента в АВС достигло 74 %, за счет сухого домола цемента его активность повысилась на 20 %. При получении ангидритового цемента в работе [11] обработка в АВС способствовала двукратному увеличению удельной поверхности, что увеличило прочность полученных мелкозернистых бетонов на 15–20 % как в сухом, так и в водонасыщенном состоянии.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях положительный эффект от применения АВС частично или полностью связан с измельчением дисперсной фазы в вихревом слое. Однако основное внимание в большинстве работ, посвященных применению АВС, уделяется свойствам готовых материалов (резин, бетонов, затвердевших вяжущих). Цель работы — исследование изменения гранулометрического состава в процессе сухого измельчения в АВС различных порошкообразных материалов. Результаты данного исследования могут быть использованы для объяснения причин улучшения свойств материалов, полученных с помощью АВС и для применения данных аппаратов для получения тонкодисперсных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Эксперименты по измельчению в АВС проводили на следующих материалах: кварцевый песок (Бурцевский карьер Нижегородской области), портландцемент ЦЕМ II/А-Ш 32,5Н (ГОСТ 31108–2003, ООО «Азия Цемент», Пензенская область, Никольский район, с. Усть-Инза), микромрамор марок КМ-100 и КМ-60 (ТУ 5716-001-32524584, ООО «Батолит», Москва), диатомит (ТУ 5761-001-25310144, ООО «Диатомовый комбинат», г. Ульяновск), доломит (отсев через сито с размером ячейки 90 мкм от доломита ДМ-19-0,15 по ТУ 5743-001-75654417, ЗАО «Завод Ковровский доломит молотый», Владимирская обл., г. Ковров), мел ММС-2 (ГОСТ 101178, ОАО «Шебекинский меловой завод», Белгородская обл., г. Шебекино).

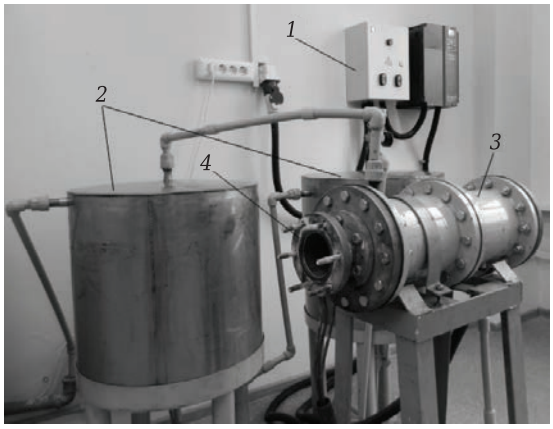


Рис. 1. Аппарат вихревого слоя: *1* — блок управления; *2* — система охлаждения; *3* — корпус (внутри которого располагается обмотка, создающая вращающееся электромагнитное поле); *4* — вставка-труба (внутренний объем которой является рабочей камерой аппарата)

Обработка материалов в АВС. Для измельчения использовался АВС производства ООО «Регионметтранс», г. Нижний Новгород. Внешний вид аппарата показан на рис. 1. Все эксперименты проводили в периодическом режиме работы АВС с помощью стакана из нержавеющей стали объемом около 500 мл. В стакан помещали навеску исследуемого порошкообразного материала и определенное количество ферромагнитных рабочих тел диаметром 2 мм и длиной 20 мм из закаленной стали, после чего стакан закрывали. Затем стакан предварительно встряхивали для равномерного распределения рабочих тел и обрабатываемого материала и помещали в рабочую камеру АВС. Через определенные промежутки времени стакан вскрывали для отбора проб измельченного материала, после чего продолжали обработку. Время обработки варьировали от 20 с до 3 мин.

Методы исследований. Прямое определение размеров частиц и исследование их структуры проводили с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL JSM-IT300LV». Гранулометрический состав исследуемых материалов определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора размеров частиц «Shimadzu SALD-2300». Для проведения измерения небольшое количество исследуемого порошка диспергировали в воде в присутствии неионогенного ПАВ с помощью высокоскоростной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия прокачивалась через измерительную ячейку прибора, где анализировалась по рассеиванию излучения красного лазера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований было проведено измельчение нескольких исследуемых материалов в стандартных условиях: насыпной объем ис-

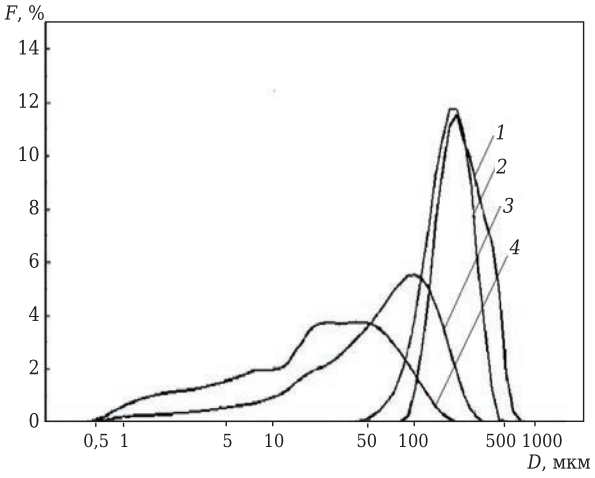


Рис. 2. Гранулометрический состав кварцевого песка с разной продолжительностью измельчения в АВС: *1* — без обработки в АВС; *2* — обработка в АВС 20 с; *3* — обработка в АВС 1 мин; *4* — обработка в АВС 3 мин

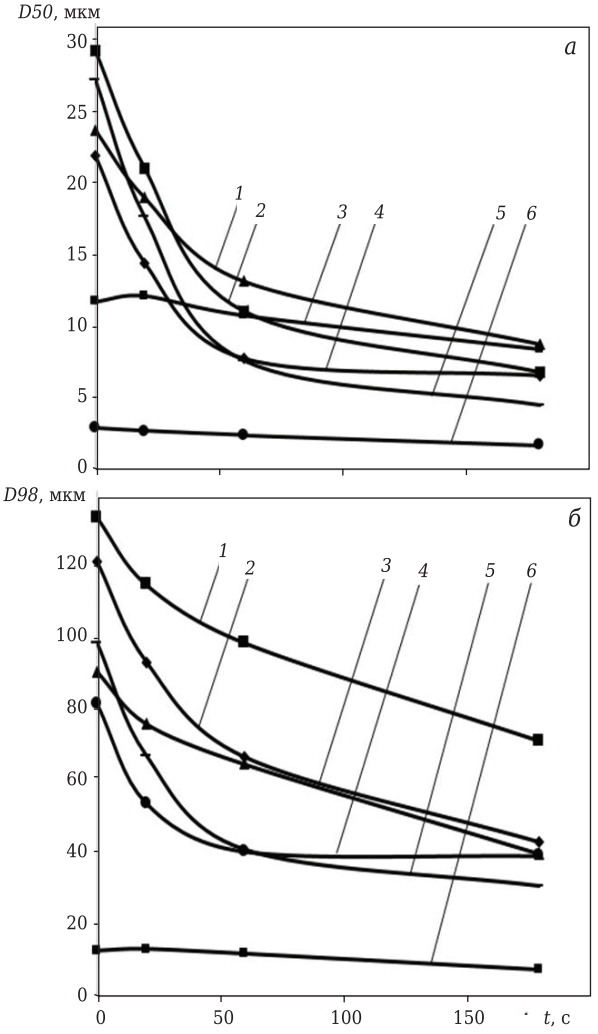


Рис. 3. Зависимость параметров *D50* (*а*) и *D98* (*б*) от продолжительности обработки (*t*) в АВС для различных материалов: *1* — цемент; *2* — микромрамор КМ-100; *3* — диатомит; *4* — микромрамор КМ-60; *5* — доломит; *6* — мел

следуемого материала 145 см^3; масса рабочих тел 254 г (около 520 шт.). На рис. 2 показаны дифференциальные функции распределения (*F*, %) частиц по размерам для карьерного песка с разной продолжительностью измельчения в АВС.

В качестве основных показателей гранулометрического состава были выбраны медианный диаметр *D50* (средний диаметр, по отношению к которому одна половина всех частиц пробы по массе будет крупнее, а другая — мельче) и диаметр *D98* (диаметр, по отношению к которому 98 % всех частиц пробы по массе будут мельче).

Данные по гранулометрическому составу проб песка в целом позволяют убедиться, что в ходе обработки в АВС достаточно быстро происходит уменьшение как среднего, так и максимального размеров частиц. Кварцевый песок является трудно измельчаемым материалом по причине высокой твердости (6–7 единиц по шкале Мооса). Поскольку в традиционно применяемом оборудовании — шаровых мельницах используют способ истирания, то для песка это наименее эффективный способ измельчения. Благодаря тому, что в АВС для измельчения используется ударное воздействие, за 3 мин размер частиц *D50* уменьшается с 235 до 22 мкм, а *D98* — с 498 до 133 мкм. В шаровых мельницах на это затрачивается несколько часов.

На рис. 3 показаны зависимости показателей *D50* и *D98* от времени обработки в АВС других исследуемых материалов с меньшим исходным размером частиц. Зависимости демонстрируют эффективность измельчения в АВС различных материалов с разной твердостью. Измельчение происходит особенно быстро до среднего размера частиц 8–12 мкм, после чего замедляется, причем дальнейшая скорость измельчения близка для разных материалов, о чем свидетельствует схожий наклон кривых.

Для подтверждения результатов, полученных на дифракционном лазерном анализаторе, и изучения структуры частиц, полученных в результате измельчения, были проанализированы микрофотографии исходных материалов и продуктов их помола в АВС в течение 3 мин (рис. 4). Особенно показательными являются микрофотографии для кварцевого песка (см. рис. 4, *а*). Они полностью подтверждают результаты, полученные на дифракционном лазерном анализаторе, и свидетельствуют об уменьшении среднего размера частиц более чем в 10 раз. Микрофотографии образцов доломита, измельченного в АВС (см. рис. 4, *б*), подтверждают отсутствие крупных частиц, имеющихся в исходном доломите, что также согласуется с результатами, полученными на лазерном анализаторе. Для мела изменение размеров частиц не столь значительно, поэтому и на микрофотографиях трудно зафиксировать различия этого параметра. Однако на микрофотографиях обработан-

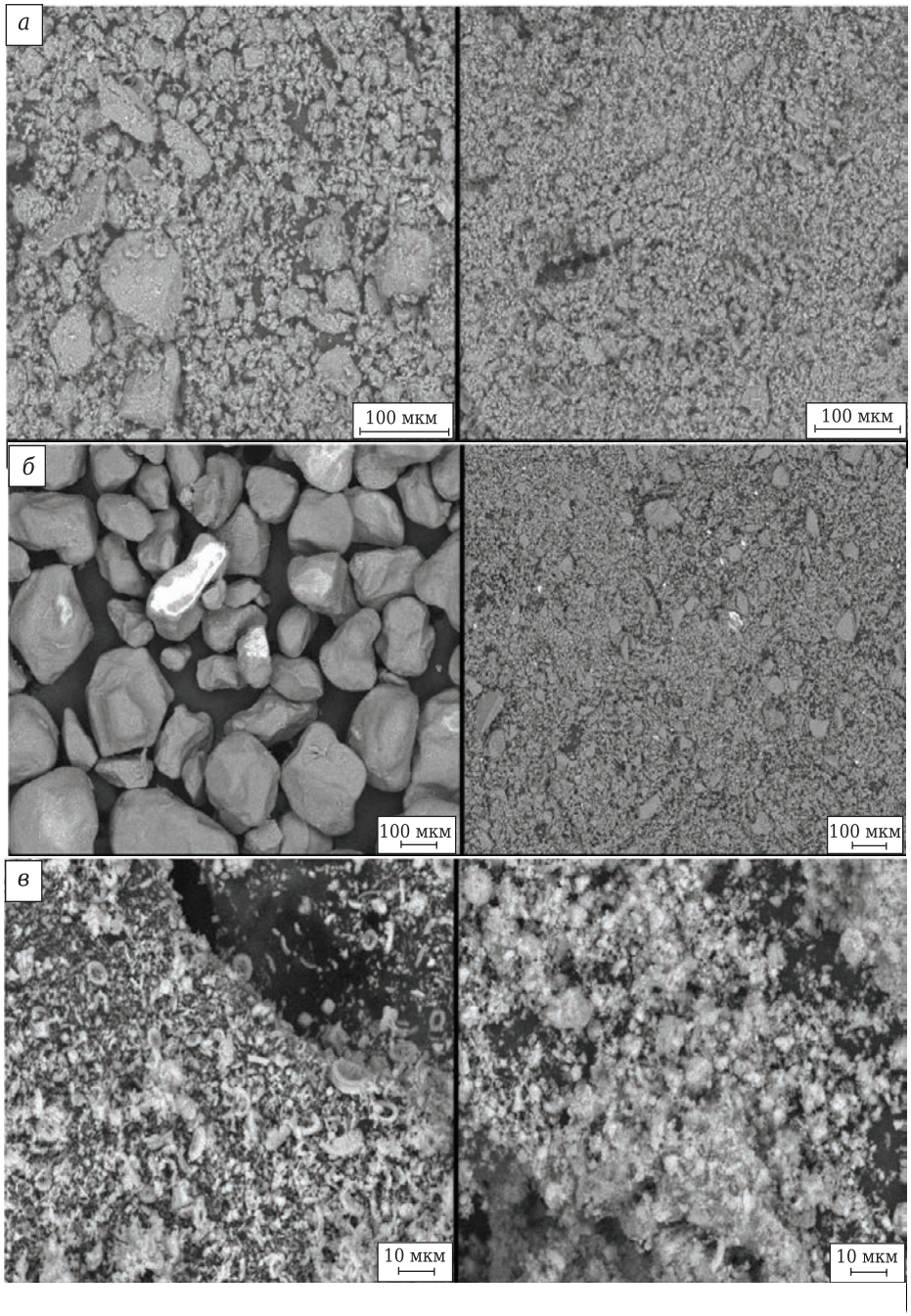


Рис. 4. Микрофотографии образцов (слева — исходное состояние, справа — после измельчения в АВС в течение 3 мин): *а* — кварцевого песка; *б* — доломита; *в* — мела

ного в АВС мела (см. рис. 4, *в*) по сравнению с исходным образцом полностью отсутствуют характерные для него структуры в виде колец (обусловленные зоогенным происхождением мела), что свидетельствует об их разрушении в процессе измельчения. Микрофотографии для других исследованных материалов подтверждают результаты, полученные с помощью дифракционного лазерного анализатора размеров частиц.

Таким образом, показана высокая эффективность измельчения в АВС различных, в том числе трудно измельчаемых, материалов в разных диапазонах размеров частиц. На примере микромрамора марки КМ-100 изучено влияние ряда технологических параметров на эффективность измельчения: соотношение массы рабочих тел и массы обрабатываемого материала, степень заполнения рабочей камеры (колбы) АВС.

Ниже представлены зависимости гранулометрических показателей *D50* и *D98* от продолжительности измельчения:

– при различной массе рабочих тел и постоянной массе навески микромрамора (рис. 5);

– при постоянной массе рабочих тел и разных массах навески микромрамора (рис. 6);

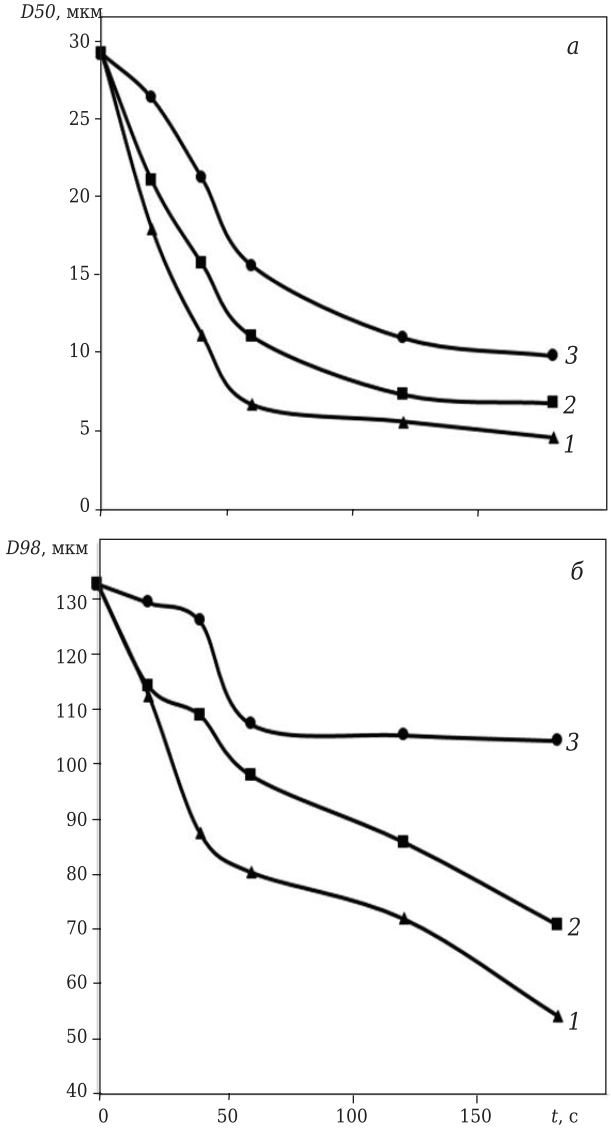


Рис. 5. Зависимость основных показателей гранулометрического состава *D50* (*а*) и *D98* (*б*) от времени измельчения при постоянном количестве микромрамора КМ-100 и разном соотношении *m* (рабочих тел) / *m* (микромрамора), г: *1* — 169,33/171,00; *2* — 254,00/171,00; *3* — 381,20/171,00

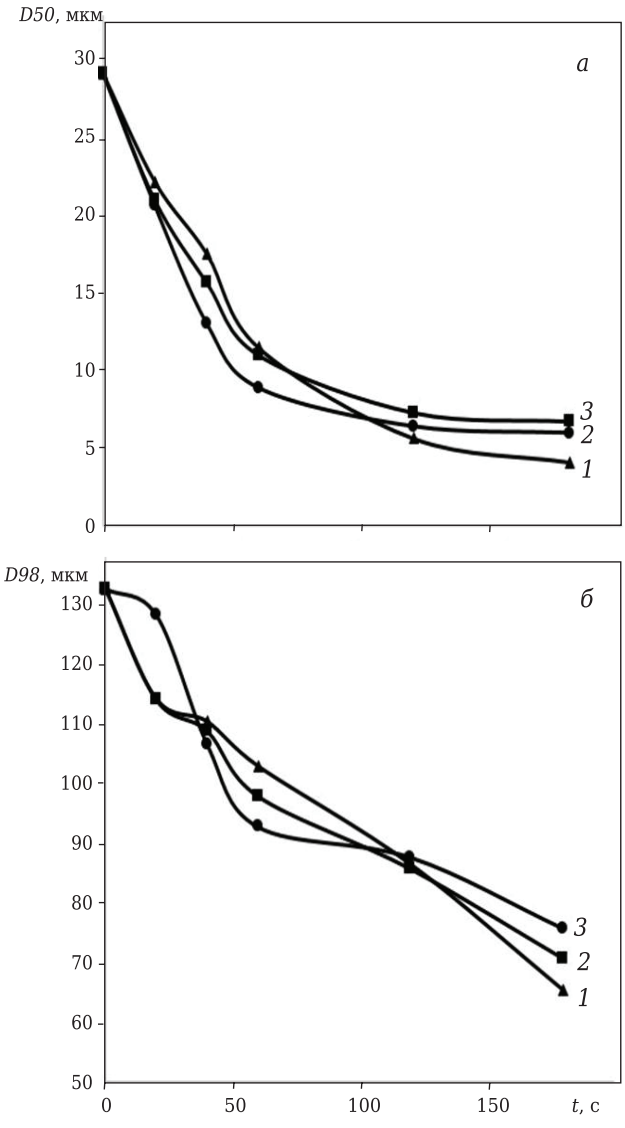


Рис. 6. Зависимость основных показателей гранулометрического состава *D50* (*а*) и *D98* (*б*) от времени измельчения при постоянном количестве рабочих тел и разном соотношении *m* (рабочих тел) / *m* (микромрамора), г: *1* — 254,00/114,00; *2* — 254,00/171,00; *3* — 254,00/256,50

– при постоянном соотношении массы рабочих тел и массы навески микромрамора, но разной общей массе смеси (рис. 7).

Анализ полученных данных позволяет выявить некоторые закономерности для подбора оптимальных условий измельчения. Увеличению эффективности измельчения способствует как увеличение количества рабочих тел по отношению к микромрамору (см. рис. 5), так и общее увеличение загрузки колбы АВС (см. рис. 7). Одновременно с этим изменение массы микрокальцита при постоянном количестве рабочих тел в колбе АВС (см. рис. 6) мало влияет на эффективность измельчения. Таким образом, можно сделать вывод, что эффективность измельчения порошкообразных материалов в АВС повышается с ростом количества рабочих тел, находящихся в рабочей камере, и мало зависит от количества обрабатываемого материала. Однако повышение количества рабочих тел и обрабатываемого материала допустимо лишь до определенного критического значения заполнения колбы, после которого рабочие тела начинают мешать движению друг друга или избыток обрабатываемого материала занимает практически все свободное пространство, препятствуя разгону рабочих тел в начальной стадии движения. В данном эксперименте критическим является количество рабочих тел 800–1000 шт. (390–490 г) в зависимости от навески микро-

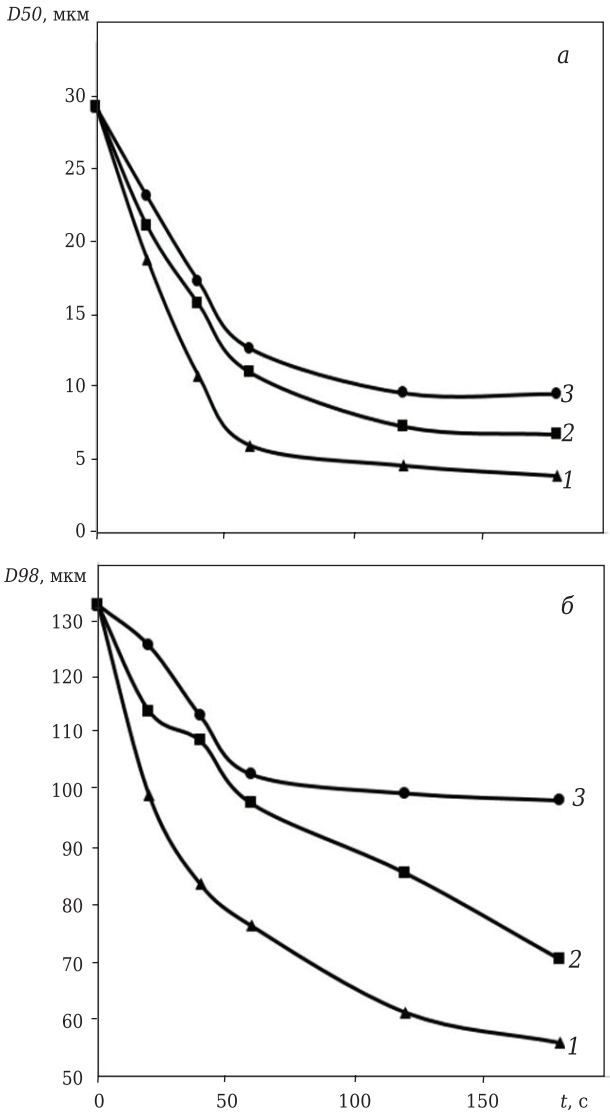


Рис. 7. Зависимость основных показателей грануломет-рического состава *D50* (*а*) и *D98* (*б*) от времени измельчения при соотношении *m* (рабочих тел) / *m* (микромрамора) = 0,67 и разной общей массы смеси, г: *1* — 340; *2* — 425; *3* — 510

кальцита или 300–400 г микрокальцита в зависимости от количества рабочих тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная работа показала высокую эффективность использования АВС в процессах сухого помола и домола различных порошков как для целей получения тонкодисперсных материалов в качестве самостоятельных товарных продуктов, так и в составе других материалов. Установлено, что скорость помола в АВС существенно зависит от степени заполнения рабочей камеры АВС ферромагнитными телами и мало зависит от количества обрабатываемого материала.

* * *

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», проект № RFMEFI57815X0135.

Библиографический список

1. ***Логвиненко, Д. Д.*** Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем / *Д. Д. Логвиненко, О. П. Шеляков.* — Киев : Техника, 1976. — 144 с.

2. ***Нагорнов, С. А.*** Исследование процесса получения биодизельного топлива в проточном аппарате с магнито–вихревым слоем ферромагнитных частиц / *С. А. Нагорнов, С. И. Дворецкий, С. В. Романцова* [и др.] // Вестник ТГТУ. — 2013. — Т. 19, № 2. — С. 316.

3. ***Нагорнов, С. А.*** Моделирование гидродинамики в реакторе с вихревым слоем ферромагнитных частиц при синтезе биотоплива / *С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, А. А. Ермаков* // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. — 2010. — № 10/12 (31). — С. 359.

4. ***Нагорнов, С. А.*** Моделирование процесса метанолиза растительных масел в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц / *С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, А. А. Ермаков* // Вестник ТГТУ. — 2010. — Т. 16, № 4. — С. 944.

5. ***Мамедова, Т. А.*** Особенности получения биодизеля первого поколения в аппарате с вихревым слоем / *Т. А. Мамедова, А. Г. Талыбов, Н. К. Андрюшенко* [и др.] // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. — 2011. — Т. 6, № 6. — С. 65.

6. ***Ершов, Д. В.*** Механохимическая активация углеродных материалов в аппарате с вихревым слоем / *Д. В. Ершов* // Химия и химическая технология. — 2008. — Т. 51. Вып. 11. — С. 81.

7. ***Явруян, Х. С.*** Гомогенизация наномодифицированных цементных систем и подбор параметров их обработки в установках с вихревым слоем / *Х. С. Явруян, И. А. Филонов* // Вестник МГСУ. — 2013. — № 2. — С. 130.

8. ***Торлина, Е. А.*** Электромагнитная активация цементного теста и пенобетонной смеси / *Е. А. Торлина, А. И. Шуйский, Г. А. Ткаченко* [и др.] // Вестник МГСУ. — 2012. — № 12. — С. 149.

9. ***Филонов, И. А.*** Механическая активация портландцемента в аппарате вихревого слоя / *И. А. Филонов, Х. С. Явруян* // Инженерный вестник Дона. — 2012. — № 3 (21). — С. 678.

10. ***Шаяхмедов, Р. И.*** Серобетон и аппарат вихревого слоя / *Р. И. Шаяхмедов, А. П. Журавлев* // Перспективы развития строительного комплекса. — 2012. — Т. 1. — С. 19.

11. ***Мирская, М. В.*** Аппараты вихревого слоя в производстве безобжиговых ангидритовых вяжущих / *М. В. Мирская* // Инженерный вестник Дона. — 2008. — Т. 4, № 2. — С. 66. ■

Получено 04.07.17
© В. А. Войтович, Р. Р. Шварев, Е. А. Захарычев, Е. П. Феоктистова, Р. Я. Дебердеев, Н. С. Захарычева, 2017 г.

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

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

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКОЙ И TiC-ПОКРЫТИЕМ

На основе выполненных численных экспериментов установлены основные закономерности влияния параметров силового воздействия на неоднородность напряжений на границе между нитридной керамикой и TiC-покрытием. Выявлена взаимосвязь химического состава зерна керамики с неоднородностью напряжения на границе под действием разных силовых нагрузок.

Ключевые слова: *нитридная керамика, TiC-покрытие, граница, приграничный слой, напряженное состояние, неоднородность напряжений.*

ВВЕДЕНИЕ

Анализ микронапряжений, возникающих под действием эксплуатационных нагрузок, имеет особую значимость при создании новых керамических материалов и проектировании изделий из них [1]. Для изделий с функциональными покрытиями дополнительное значение приобретают закономерности распределения микронапряжений в поверхностном слое керамики, на границе между керамикой и покрытием, а также разными слоями покрытия [2–4]. Оценка напряженного состояния этих очень узких областей композиционного материала позволяет оценить вероятность локального разрушения керамических изделий по трудно прогнозируемому механизму отслоения тонких пленок в условиях высоконагруженного контактного взаимодействия [5–7].

Экспериментально этот эффект выявлен и исследован на инструментах из нитридной керамики с разными покрытиями в работе [8]. Однако выявить первопричины зарождения трещин на границе «нитридная керамика – покрытие» в этом исследовании не удалось. При этом стала очевидной взаимосвязь напряженного состояния границы «керамика – покрытие» с локальным разрушением поверхности керамических изделий при эксплуатации, а также необходимость решения этой задачи с использованием метода микроструктурного моделирования деформационных процессов в спеченном структурно-неоднородном материале [9].

Впервые изменение напряженно-деформированного (НД) состояния поверхностного слоя нитридной керамики за счет нанесения покрытия рассмотрено в работе [10]. Было выявлено влияние разных свойств покрытия на НД-состояние режущих пластин из нитридной керамики, что позволило сделать вывод о возможности управления напряженным состоянием их поверхностного слоя путем изменения свойств покрытия. В [11–14] было детально изучено влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике при разных внешних воздействиях. Для керамики на основе нитрида кремния обнаружена трансформация ее поверхностном слоя при изменении толщины TiC-покрытия [15–18]. Закономерности изменения межслойных напряжений в TiC/TiN-покрытии, нанесенном на нитридную керамику, под действием эксплуатационных нагрузок детально изучено в работах [19, 20]. С использованием разработанной методики численных экспериментов установлены основные закономерности формирования напряжений в приграничных слоях между нитридной керамикой и покрытием из нитрида титана под действием силовой и тепловой нагрузки [21, 22]. Для композиции «нитридная керамика — TiC-покрытие» аналогичные закономерности отсутствуют. В работе поставлена цель — исследовать влияние разных силовых нагрузок на неоднородность напряжений, образующихся на границе между нитридной керамикой и TiC-покрытием.

✉

В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение напряженного состояния границы между нитридной керамикой и TiC-покрытием толщиной 5 мкм выполнено по методике и с использованием расчетных схем, приведенных в [21]. Проведены две серии численных экспе-

риментов, в которых исследованы две системы керамики на основе нитрида кремния: система № 1 — Si_3N_4 (зерно) – Y_2O_3 (межзеренная фаза) – Si_3N_4 (матрица); система № 2 — TiC (зерно) – Y_2O_3 (межзеренная фаза) – Si_3N_4 (матрица). В первой серии к свободной поверхности конструкции прикладывали сосредоточенную силу F = 0,1 Н под углом 45°. Во второй серии конструкцию нагружали распределенной силой $P = 4{,}0 \cdot 10^8$ Па. Контрольные точки (КТ), выделенные по методике [23], были симметрично расположены в контактирующих подслоях керамики (ПСК) — КТ1–КТ20 и TiC-покрытия (ПСП) — КТ21–КТ40 (рис. 1). Численные эксперименты выполнены с использованием автоматизированной системы термопрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [24], созданной на основе математической модели НД состояния керамической пластины [24].

Для оценки неоднородности напряжений в ПСК и ПСП использовали следующие характеристики: наибольшее $\sigma_{макс}$, наименьшее $\sigma_{мин}$, среднее $\sigma_{ср}$ значения; диапазон изменения Σ; стандартное отклонение s и число N изменения знака нормальных (σ_{11}, σ_{22}) и касательных (σ_{12}) напряжений, а также интенсивности напряжений σ_i; ($\sigma_i = \sqrt{\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 4\sigma_{12}^2}$) в выборке из 20 КТ. Напряженное состояние границы керамика – покрытие определяли характеристиками $\sigma^{гр}_{макс}$, $\sigma^{гр}_{мин}$, $\sigma^{гр}_{ср}$, $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$, рассчитанными как среднее арифметическое $\sigma_{макс}$, $\sigma_{мин}$, $\sigma_{ср}$, Σ и s значений интенсивности напряжений σ_i в ПСК и ПСП.

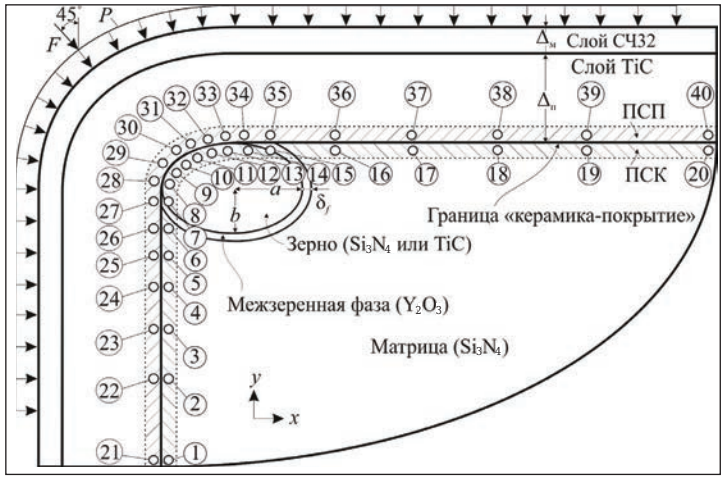


Рис. 1. Расчетная схема и расположение КТ

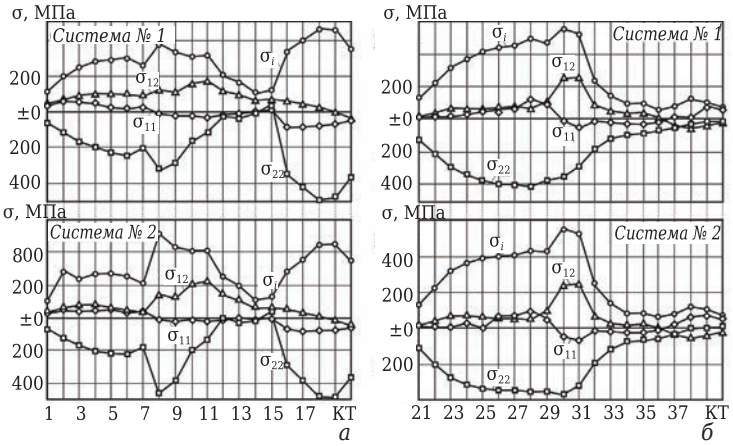


Рис. 2. Напряжения в ПСК (*а*) и ПСП (*б*) под действием сосредоточенной силы

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов напряжений в ПСК и ПСП под действием сосредоточенной силы показаны на рис. 2. Кривые, характеризующие изменение напряжений в ПСК двух систем имеют достаточно сложный вид, что свидетельствует о высокой структурной неоднородности напряжений в этом пограничном слое. Напряженное состояние ПСК двух систем определяют кривые σ_{22} и σ_i, имеющие максимумы в КТ8 и КТ18, и кривые σ_{11} и σ_{12} с максимумами в КТ16 и КТ11 (система № 1) и КТ18 и КТ11 (система № 2). Кривые, характеризующие изменение напряжений в ПСП, имеют более простой вид и характеризуются одним максимумом в КТ28 (σ_{11} и σ_{22}), КТ31 (σ_{12}), КТ30 (σ_i) (система № 1) и КТ28 (σ_{11}), КТ31 (σ_{12}), КТ30 (σ_{22} и σ_i) (система № 2). Формы кривых σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} и σ_i для аналогичных пограничных слоев разных систем имеют практически идентичный вид.

Особенностью напряжений, сформировавшихся под действием сосредоточенной силы, являются разные знаки напряжений в симметрично расположенных КТ пограничных слоев керамики и покрытия. Например, напряжения σ_{11} на участке КТ17–КТ20 ПСК обеих систем являются сжимающими, на участке КТ37–КТ40 ПСП — растягивающими; на участке КТ8–КТ9 ПСК — сжимающими, на участке КТ28–КТ29 ПСП — растягивающими. Напряжения σ_{12} на участке КТ17–КТ18 ПСК системы № 1 являются растягивающими, на участке КТ37–КТ38 ПСП — сжимающими.

Детально проанализировано влияние материала зерна на значения σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} и σ_i в ПСК и ПСП, сформировавшиеся под действием сосредоточенной силы F = 0,1 Н, приложенной под углом 45°. В ПСК системы № 1 под действием сосредоточенной силы формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 144 МПа от 49 (КТ2) до –95 МПа (КТ16) при $\sigma_{ср}$ = –19 МПа, стандартном отклонении s = 45 МПа и числе изменений знака N = 1 (см. рис. 2, *а*). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 532 МПа от 31 (КТ15) до –495 МПа (КТ18) при $\sigma_{ср}$ = –215 МПа, s = 158 МПа и N = 2.

Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 206 МПа от 166 (КТ11) до –40 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = = 76 МПа, s = 49 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 355 МПа от 105 (КТ14) до 460 МПа (КТ18) при $\sigma_{ср}$ = 278 МПа и s = 106 МПа.

В ПСК системы № 2 под действием сосредоточенной силы формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 131 МПа от 50 (КТ5) до –81 МПа (КТ18) при $\sigma_{ср}$ = –8 МПа, s = 45 МПа и N = 3 (см. рис. 2, *а*). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 519 МПа от 35 (КТ15) до –484 МПа (КТ18) при $\sigma_{ср}$ = –216 МПа, s = 165 МПа и N = = 2. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 271 МПа от 230 (КТ11) до –41 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = = 80 МПа, s = 67 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 406 МПа от 110 (КТ14) до 516 МПа (КТ8) при $\sigma_{ср}$ = 299 МПа и s = 120 МПа.

В ПСП системы № 1 под действием сосредоточенной силы формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 173 МПа от 116 (КТ28) до –57 МПа (КТ31) при $\sigma_{ср}$ = 17 МПа, s = 47 МПа и N = 2 (см. рис. 2, *б*). Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 397 МПа от –7 (КТ40) до –404 МПа (КТ28) при $\sigma_{ср}$ = –205 МПа, s = 148 МПа и N = = 0. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 312 МПа от 259 (КТ31) до –53 МПа (КТ38) при $\sigma_{ср}$ = = 59 МПа, s = 81 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 487 МПа от 63 (КТ36) до 550 МПа (КТ30) при $\sigma_{ср}$ = 257 МПа и s = 176 МПа.

В ПСП системы № 2 под действием сосредоточенной силы формируются напряжения σ_{11}, которые изменяются в диапазоне 165 МПа от 97 (КТ28) до –68 МПа (КТ31) при $\sigma_{ср}$ = 18 МПа, s = 44 МПа и N = 2 (см. рис. 2, *б*). Диапазон изменения напряжений σ_{22} составляет 369 МПа от –7 (КТ40) до –376 МПа (КТ30) при $\sigma_{ср}$ = –202 МПа, s = 142 МПа и N = 0. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 301 МПа от 249 (КТ31) до –52 МПа (КТ38) при $\sigma_{ср}$ = 51 МПа, s = 78 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 486 МПа от 62 (КТ36) до 548 МПа (КТ30) при $\sigma_{ср}$ = 254 МПа и s = 167 МПа.

Обобщенные показатели структурной неоднородности напряжений в ПСК и ПСП, а также характеристики напряженного состояния границы между керамикой на основе нитрида кремния и покрытием из карбида титана (системы № 1 и 2) под действием сосредоточенной силы F = 0,1 Н, приложенной под углом 45°, приведены в табл. 1.

Анализ табличных данных показывает, что значения основных показателей неоднородности напряжений σ_{11}, σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i (кроме $\sigma_{ср}$) в ПСП выше, а напряжений σ_{22} ниже по сравнению со значениями аналогичных показателей в ПСК. Это соотношение справедливо как для системы № 1, так и для системы № 2. В ПСП системы № 1 значение s для σ_i в 1,7 раза больше, чем в ПСК, для системы № 2 эта разница составляет 1,4 раза.

Установлено, что значения $\sigma^{гр}_{макс}$, $\sigma^{гр}_{ср}$ и $\Sigma^{гр}$ для σ_i, характеризующие напряженное состояние границы «керамика – покрытие» в системе № 2, превосходят аналогичные характеристики системы № 1 на 5, 3 и 6 % соответственно. Значения $\sigma^{гр}_{мин}$ и $s^{гр}$ в обеих системах практически совпадают. Этот факт позволяет предположить, что вероятность появления дефектов под действием сосредоточенной силы на участках контакта зерен Si_3N_4 с покрытием TiC меньше по сравнению с вероятностью зарождения дефектов на границе «зерно TiC – покрытие TiC».

Результаты расчетов напряжений в ПСК и ПСП под действием распределенной силы P = = $4{,}0 \cdot 10^8$ Па показаны на рис. 3. Видно, что в ПСК системы № 1 кривые σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} и σ_i имеют более сглаженный вид по сравнению с системой № 2. В ПСП обеих систем напряжения описываются практически идентичными по виду кривыми, и их основное различие заключается в неодинаковых значениях σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} и σ_i. В ПСК системы № 1 на участке КТ5–КТ10 напряжения σ_{11} являются сжимающими, а в ПСП на участке КТ25–КТ30 эти напряжения растягивающие; напряжения

Таблица 1

Показатели	σ_{11}		σ_{22}		σ_{12}		σ_i		Граница
	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	
Система № 1									
Σ	144	173	532	397	206	312	355	487	421
$\sigma_{макс}$	–95	116	–495	–404	166	259	460	550	505
$\sigma_{мин}$	49	–57	31	–7	–40	–53	105	63	84
$\sigma_{ср}$	–19	17	–215	–205	76	59	278	257	267,5
N	1	2	2	0	1	1	–	–	–
s	45	47	158	148	49	81	106	176	141
Система № 2									
Σ	131	165	519	369	271	301	406	486	446
$\sigma_{макс}$	–81	97	–484	–376	230	249	516	548	532
$\sigma_{мин}$	50	–68	35	–7	–41	–52	110	62	86
$\sigma_{ср}$	–8	18	–216	–202	80	51	299	254	276,5
N	3	2	2	0	1	1	–	–	–
s	45	44	165	142	67	78	120	167	143,5

σ_{22} в ПСК системы № 1 на участке КТ11–КТ13 сжимающие, в ПСП на участке КТ31–КТ33 растягивающие. В пограничных слоях системы № 2 аналогичные «неблагоприятные» участки не выявлены.

Установлено влияние химического состава зерна на значения σ_{11}, σ_{22}, σ_{12} и σ_i в ПСК и ПСП под действием распределенной силы $P = 4{,}0 \cdot 10^8$ Па. В ПСК системы № 1 (см. рис. 3, *а*) формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 561 МПа от 40 (КТ15) до –521 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = = –76 МПа, s = 136 МПа и N = 3. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 401 МПа от 55 (КТ7) до –346 МПа (КТ19) при $\sigma_{ср}$ = = –79 МПа, s = 127 МПа и N = 4. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 511 МПа от 377 (КТ15) до –134 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = = 284 МПа, s = 129 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 355 МПа от 299 (КТ1) до 654 МПа (КТ15) при $\sigma_{ср}$ = 553 МПа и s = 96 МПа.

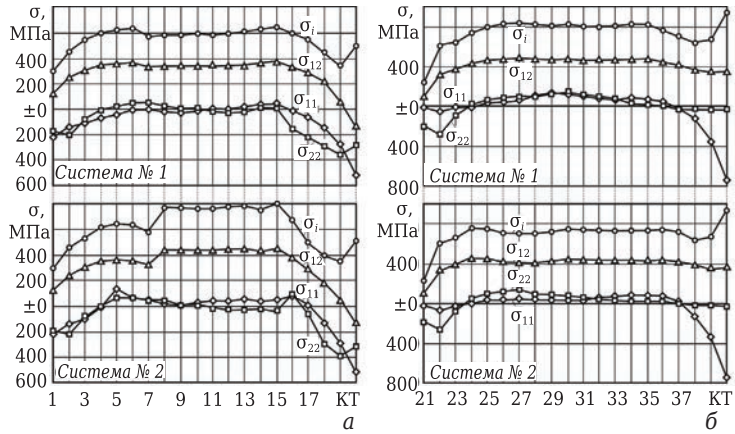


Рис. 3. Напряжения в ПСК (*а*) и ПСП (*б*) под действием распределенной силы

В ПСК системы № 2 (см. рис. 3, *а*) формируются напряжения σ_{11}, которые изменяются в диапазоне 650 МПа от 127 (КТ5) до –523 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = –41 МПа, s = 156 МПа и N = 2. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 476 МПа от 111 (КТ16) до –365 МПа (КТ19) при $\sigma_{ср}$ = –45 МПа, s = 139 МПа и N = 2. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 592 МПа от 454 (КТ15) до –138 МПа (КТ20) при $\sigma_{ср}$ = 319 МПа, s = 159 МПа и N = 1. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 490 МПа от 299 (КТ1) до 789 МПа (КТ15) при $\sigma_{ср}$ = 615 МПа и s = 158 МПа.

В ПСП системы № 1 (см. рис. 3, *б*) формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 868 МПа от 136 (КТ29) до –732 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср}$ = –16 МПа, s = 199 МПа и N = 2. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 423 МПа от 147 (КТ30) до –276 МПа (КТ22) при $\sigma_{ср}$ = 26 МПа, s = 110 МПа и N = 2. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 385 МПа от 91 (КТ21) до 476 МПа (КТ27) при $\sigma_{ср}$ = 411 МПа, s = 90 МПа и N = 0. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 704 МПа от 242 (КТ21) до 946 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср}$ = 744 МПа и s = 143 МПа.

В ПСП системы № 2 (см. рис. 3, *б*) формируются напряжения σ_{11}, изменяющиеся в диапазоне 824 МПа от 92 (КТ36) до –732 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср}$ = –25 МПа, s = 191 МПа и N = 2. Напряжения σ_{22} изменяются в диапазоне 403 МПа от 130 (КТ27) до –273 МПа (КТ22) при $\sigma_{ср}$ = 16 МПа, s = 99 МПа и N = 2. Напряжения σ_{12} изменяются в диапазоне 347 МПа от 91 (КТ21) до 438 МПа (КТ24) при $\sigma_{ср}$ = 387 МПа, s = 77 МПа и N = 0. Интенсивность напряжений σ_i изменяется в диапазоне 703 МПа от 241 (КТ21) до 944 МПа (КТ40) при $\sigma_{ср}$ = 701 МПа и s = 126 МПа.

Обобщенные показатели неоднородности напряжений ПСК и ПСП, а также характеристики напряженного состояния границы между керамикой на основе нитрида кремния и покрытием из карбида титана (системы № 1 и 2) под действием распределенной силы $P = 4{,}0 \cdot 10^8$ Па приведены в табл. 2. Анализ этих данных показывает, что значения основных показателей неоднородности напряжений σ_{11} и интенсивности напряжений σ_i (кроме $\sigma_{ср}$ для σ_{11}) в ПСП выше по сравнению со значениями аналогичных показа-

Таблица 2

Показатели	σ_{11}		σ_{22}		σ_{12}		σ_i		Граница
	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	ПСК	ПСП	
Система № 1									
Σ	561	868	401	423	511	385	355	704	529,5
$\sigma_{макс}$	–521	–732	–346	–276	377	476	654	946	800,0
$\sigma_{мин}$	40	136	55	147	–134	91	299	242	270,5
$\sigma_{ср}$	–76	–16	–79	26	284	411	553	744	648,5
N	3	2	4	2	1	0	–	–	–
s	136	199	127	110	129	90	96	143	119,5
Система № 2									
Σ	650	824	476	403	592	347	490	703	596,5
$\sigma_{макс}$	–523	–732	–365	–273	454	438	789	944	866,5
$\sigma_{мин}$	127	92	111	130	–138	91	299	241	270,0
$\sigma_{ср}$	–41	–25	–45	16	319	387	615	701	658,0
N	2	2	2	2	1	0	–	–	–
s	156	191	139	99	159	77	158	126	142,0

телей в ПСК. Значения этих показателей для σ_{22} и σ_{12} (кроме $\sigma_{ср}$ для σ_{12}) в ПСП ниже по сравнению со значениями аналогичных показателей в ПСК. Это соотношение справедливо как для системы № 1, так и для системы № 2.

Установлено, что значения $\sigma^{гр}_{макс}$, $\sigma^{гр}_{ср}$, $\Sigma^{гр}$ и $s^{гр}$, характеризующие напряженное состояние границы керамика – покрытие в системе № 2, превосходят аналогичные характеристики системы № 1 на 8, 2, 13 и 19 % соответственно при практически одинаковых значениях $\sigma^{гр}_{мин}$. Это свидетельствует (как и в случае действия сосредоточенной силы) о меньшей вероятности появления дефектов под действием распределенной силы на участках контакта зерен Si_3N_4 с покрытием TiC по сравнению с вероятностью зарождения дефектов на границе зерна TiC с покрытием TiC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием расчетной методики исследования напряженного состояния границы между керамикой и покрытием выявлены основные закономерности формирования напряжений в приграничных слоях нитридной керамики и покрытия из TiC под действием сосредоточенной и распределенной сил. Установлено, что под действием сосредоточенной силы в системе с зерном Si_3N_4 характеристики, определяющие напряженное состояние границы «керамика – покрытие», меньше по сравнению с аналогичными показателями системы с зерном TiC на 5, 3 и 6 % соответственно при практически равных значениях $\sigma^{гр}_{мин}$ и $s^{гр}$. Под действием распределенной силы в системе с зерном Si_3N_4 значения характеристик, определяющих напряженное состояние границы, меньше аналогичных характеристик системы с зерном TiC на 8, 2, 13 и 19 % соответственно при практически одинаковых значениях $\sigma^{гр}_{мин}$. Это свидетельствует о более благоприятном напряженном состоянии границы «керамика – покрытие» в системе с зерном Si_3N_4 и, соответственно, меньшей вероятности появления дефектов под действием силовой нагрузки на участках контакта зерен Si_3N_4 с покрытием TiC, чем на участках контакта зерен TiC с покрытием идентичного состава. Анализ полученных результатов свидетельствует о необходимости учета напряженного состояния границы «керамика – покрытие» при анализе износа и разрушения керамических деталей и инструментов на этапах их проектирования, изготовления и эксплуатации.

* * *

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

Библиографический список

1. ***Кузин, В. В.*** Работоспособность режущих инструментов из нитридной керамики при обработке чугунов / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 39–43.

Kuzin, V. V. Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / *V. V. Kuzin* // Russ. Eng. Res. — 2004. — Vol. 24, No. 5. — P. 21–27.

2. ***Dobrzanski, L. A.*** Tribological properties of the PVD and CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics / *L. A. Dobrzanski, D. Pakuła, A. Kriz* [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2006. — Vol. 175. — P. 179–185.

3. ***Kim, D. W.*** TiC and TiN coatings formed on Si_3N_4–TiC composite ceramics by chemical vapour deposition / *D. W. Kim, Y. J. Park, J. G. Lee* [et al.] // Thin Solid Films. — 1988. — Vol. 165, № 1. — P. 149–161.

4. ***Xiangming, Li.*** Comparison in microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics with SiC and Si_3N_4 coatings / *Li Xiangming, Yin Xiaowei, Zhang Litong* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2009. — Vol. 527, № 1/2. — P. 103–109.

5. ***Zhou, Fei.*** Friction and wear property of *a*-CN_x coatings sliding against Si_3N_4 balls in water / *Fei Zhou, Xiaolei Wang, Koji Kato* [et al.] // Wear. — 2007. — Vol. 263, № 7–12. — P. 1253–1258.

6. ***Кузин, В. В.*** Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / *В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров* // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.

Kuzin, V. V. Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / *V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov* // Journal of Friction and Wear. — 2013. — Т. 34, №. 3. — С. 199–203.

7. ***Qin, Jie.*** Continuous and varied depth-of-cut turning of gray cast iron by using uncoated and TiN/Al_2O_3 coated silicon nitride-based ceramic tools / *Jie Qin, Ying Long, Junjie Zeng* [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 8. — Part A. — P. 12245–12251.

8. ***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.

9. ***Кузин, В. В.*** Микроструктурное моделирование деформационных процессов в волоке из спеченных структурно-неоднородных материалов / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Вестник машиностроения. — 2014. — № 3. — С. 42–46.

10. ***Григорьев, С. Н.*** Напряженно-деформированное состояние инструментов из нитридной керамики с покрытием / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. А. Волосова* // Вестник машиностроения. — 2012. — № 6. — С. 64–69.

Grigor'ev, S. N. Stress-strain state of a coated nitride-ceramic tool / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. A. Volosova* // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 7/8. — P. 561–566.

11. ***Волосова, М. А.*** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 2. Действует сосредоточенная сила / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 77–82.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coatings on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 2. Concentrated force action / *M. A. Volosova, S. N.*

Grigor'ev, V. V. Kuzin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 487–491.

12. ***Волосова, М. А.*** Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 3. Действует распределенная силовая нагрузка / *М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 35–40.

Volosova, M. A. Effect of titanium nitride coating on stress structural inhomogeneity in oxide-carbide ceramic. Part 3. Action of distributed force load / *M. A. Volosova, S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 55, № 6. — P. 565–569.

13. ***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.

14. ***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.

15. ***Кузин, В. В.*** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — сосредоточенная силовая нагрузка / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 59–65.

Kuzin, V. V. Transformation of the stressed state of a surface layer of nitride ceramic with a change in TiC-coating thickness. Loading version — concentrated force load / *V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 427–433.

16. ***Кузин, В. В.*** Трансформация напряженного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при изменении толщины TiC-покрытия. Вариант нагружения — распределенная силовая нагрузка / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 58–63.

Kuzin, V. V. Nitride ceramic surface layer stressed state transformation with a change in TiC-coating thickness. Stress — distributed force load version / *V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov, M. A. Volosova* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. —P. 551–556.

17. ***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.

Kuzin V. V. Nitride ceramic surface layer stressed state transformation with a change in TiC-coating thickness. Stress version — heat flow / *V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov, M. A. Volosova* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 82–88.

18. ***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.

Kuzin, V. V. Transformation of the stressed state of a surface layer of nitride ceramic with a change in TiC-coating thickness. Loading version — combined loading / *V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov, M. A. Volosova* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 220–226.

19. ***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.

20. ***Кузин, В. В.*** Математическое моделирование термомеханических процессов на границе слоев TiC/TiN-покрытия, нанесенного на нитридную керамику / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, П. Дашич* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 64–69.

21. ***Кузин, В. В.*** Напряженное состояние границы между керамикой и покрытием под действием силовых нагрузок / *В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 38–44.

Kuzin, V. V. The stressed state of the boundary between ceramic and a coating under the effect of power loads / *V. V. Kuzin, M. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 192–198.

22. ***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.

23. ***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.

24. ***Григорьев, С. Н.*** Автоматизированная система термопрочностных 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* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

25. ***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* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000. ■

Получено 29.08.17
© В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова, 2017 г.

Д. т. н. **О. А. Аверкова**, д. т. н. **И. Н. Логачёв**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), **И. В. Крюков**

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

УДК 533.6:628.5

МЕТОДИКА РАСЧЕТА НЕОБХОДИМОГО РАСХОДА АСПИРИРУЕМОГО ВОЗДУХА ПРИ ПЕРЕГРУЗКЕ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА НА ТЕЛЕСКОПИЧЕСКИХ СТАНЦИЯХ

На основе гидродинамических уравнений эжектируемого и рециркулируемого воздушных потоков воздуха в системе загрузочная телескопическая труба – байпасная камера разработана методика определения расхода воздуха, увлекаемого сыпучим материалом, и необходимого расхода аспирируемого воздуха. Показано, что энергоемкость аспирационно-технологических установок телескопических станций можно существенно снизить путем применения коаксиально расположенных загрузочных телескопических желобов и расположенных вокруг них гофрированных непроницаемых стенок, а также герметизацией верхних и нижних укрытий, примыкающих к ним.

Ключевые слова: *системы аспирации, обеспыливающая вентиляция, перегрузка сыпучих материалов, телескопические погрузчики, эжекция воздуха потоком сыпучего материала.*

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенная конвейерная перегрузка пылящих материалов обычными закрытыми желобами характерна тем, что гравитационные потоки частиц при падении создают эжекционные струи запыленного воздуха, которые поступают в укрытия места падения — места загрузки нижних конвейеров или питателей, бункеров, дробилок, грохотов и другого технологического оборудования.

Для исключения выбивания запыленного воздуха из этих укрытий в окружающую атмосферу осуществляется их максимально возможное уплотнение и отсос воздуха для создания разрежения воздуха в полостях не только нижних укрытий, но и других, аэродинамически связанных с аспириуемыми укрытиями. Необходимый объем отсасываемого воздуха Q_a (объем аспирации) для простейшего случая перегрузки с конвейера на конвейер определяется суммой расходов воздуха, поступающего в укрытие через неплотности, Q_n и воздуха, поступающего по желобу, Q_g, где $Q_n = \mu F_a \sqrt{2P_y/\rho_o}$ зависит от площади неплотности F_a, м^2, и величины разрежения, поддерживаемого в укрытии, P_y, Па, для исключения истечения запыленного воздуха, $\mu = 1/\sqrt{\zeta}$ — коэффициент расхода, связанный с коэффициентом местных сопротивлений неплотности (для малых отверстий $\zeta = 2{,}4$ и потому $\mu = 0{,}65$); ρ_o — плотность окружающего воздуха. Снижению Q_n посвящены работы [1–3].

Намного сложнее определяется величина Q_g, часто называемая расходом эжектируемого воздуха. Развитие компьютерной техники позволило от эмпирических формул [4–6] перейти к фундаментальным исследованиям нагнетания воздуха по желобам или в свободных струях на основе использования классической теории механики двухкомпонентных потоков и значительных объемов экспериментальных исследований аэродинамики равноускоренного потока в желобах и струях дискретных частиц [7–13].

Значительно усложняется расчет эжектируемого воздуха в желобах загрузочных телескопических станций. Загрузочные станции небольшой объемной производительности (до 250 м^3/ч) типа ТЗС 500 JETPACK, как и телескопические погрузчики значительной производительности (до 1500 м^3/ч) типа ПУ-700, получившие применение в морских терминалах, отличаются тем, что имеют не только переменную высоту загрузки, но и состоят из двух соосных труб. Причем полость внутренней трубы, по которой перемещается загружаемый материал, аэродинамически связана с полостью, ограниченной непроницаемой наружной стенкой внешней трубы и внутренней «проницаемой» стенкой. Это обстоятельство способствует появлению рециркуляции эжектируемого воздуха и влечет за собой изменение объема воздуха, нагнетаемого в нижнее укрытие (приемную емкость),

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

по сравнению с объемом воздуха, поступающего по желобу, имеющему непроницаемые стенки.

На настоящий момент методика расчета эжекции воздуха в проницаемых желобах не разработана. Только в 2015 г. вышла монография [8], в которой рассмотрены методические вопросы эжектирования при переменной скорости частиц и воздуха в проницаемых желобах и теоретически доказана энергоэффективность рецикла воздуха, позволяющего заметно снизить оптимальную производительность аспирационной системы.

Цель настоящей работы — создание методики расчета расхода воздуха, увлекаемого потоком сыпучего материала, в системе загрузочный проницаемый канал – байпасная камера.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В основу методики положены полученные в монографии [8] линеаризованные уравнения динамики эжектируемого и рециркулируемого воздуха (рис. 1) с одним кольцом рецикла воздуха в проницаемом желобе при обычном (схема *а*) и комбинированном байпасировании (схема *б*), т. е. с рециклом воздуха по двум кольцам циркуляции, при котором эжектируемый по центральному каналу воздух разделяется в нижней части телескопического желоба и поступает в байпасную камеру (внутренний рецикл).

Транзитный поток воздуха при выходе из желоба разделяется, в свою очередь, на две ветви. Часть воздуха поднимается вверх по байпасной камере *4* (см. рис. 1) в верхнее укрытие, а оставшаяся часть с расходом Q_g поступает через герметизирующие фартуки в аспирируемую камеру, откуда удаляется аспирационным патрубком. Общая производительность патрубков определяется суммой

$$Q_a = Q_n + Q_g,$$

где Q_n — расход воздуха, поступающего через неплотности внешних уплотняющих фартуков за счет разрежения $P_у$, создаваемого вентилятором аспирационной системы.

Необходимо определить главное слагаемое балансового уравнения Q_g.

Исходные данные для расчета: G_m — массовый расход перегружаемого материала, кг/с; H_1 — высота желоба, м; d_1 — диаметр верхнего основания секции телескопической трубы, м; d_2 — диаметр нижнего ($d_2 < d_1$) основания этой секции, м; диаметр наружного рукава желоба $D_н$, м; z_c — средний зазор между смежными секциями желоба, $z_c = (d_1 - d_2)/2$, м; D_1 — условный диаметр желоба, м, $D_1 = (d_1 + d_2)/2$; S_g — площадь поперечного сечения желоба, м^2, $S_g = \pi D_1^2 / 4$; f_{zo} — условная площадь живого сечения одного зазора, м^2, $f_{zo} = \pi D_1 z_c$; N_g — число секций в телескопической трубе; S_z — суммарная площадь всех зазоров, м^2, $S_z = f_{zo} N_g$; $S_ω$ — площадь байпасной камеры, м^2, $S_ω = \pi(D_n^2 - D_1^2)/4$; $r = S_ω / S_g$; e_s — относительная

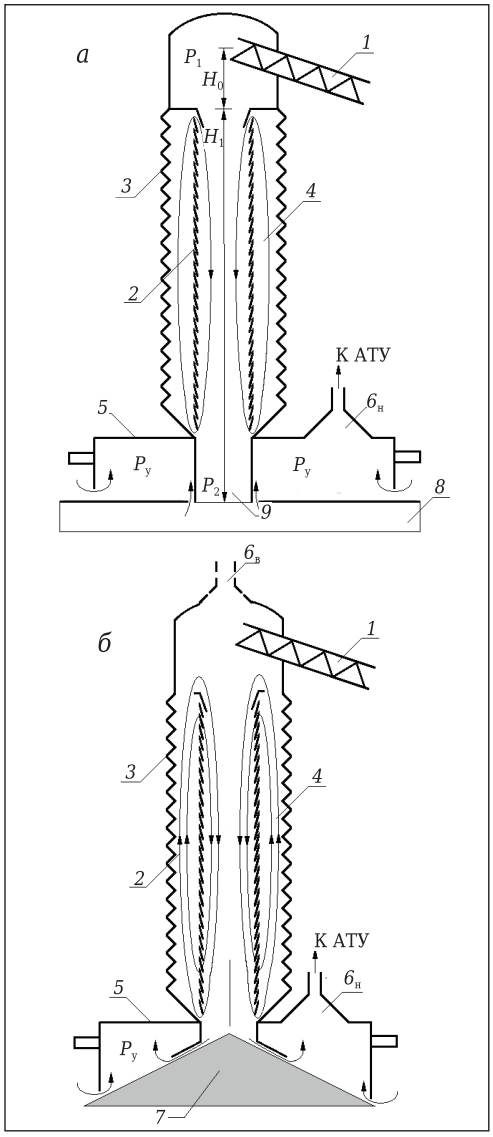


Рис. 1. Расчетная схема аспирации загрузки закрытого транспортного средства при помощи ТЗС 1000 JETRAPACK: *1* — загрузочный шнек; *2* — телескопическая труба (желоб); *3* — гофрированная внешняя непроницаемая труба; *4* — байпасная камера с закрытыми (схема *а*) верхним и нижним днищами и с открытыми (схема *б*) днищами; *5* — аспирационное укрытие; $6_н$ — нижний аспирационный патрубок; $6_в$ — верхний аспирационный патрубок; *7* — штабель зернистого перегружаемого материала; *8* — закрытая емкость; *9* — загрузочная горловина; АТУ — аспирационно-технологическая установка

степень проницаемости, $e_s = S_z / S_g$; $ζ_o$ — к. м. с. (коэффициент местного сопротивления) отверстия зазора; $ζ_m$ — к. м. с. отверстий неплотностей наружной стенки аспирационного укрытия; E — степень перетекания воздуха через рефорационные отверстия желоба, $E = e_s / \sqrt{ζ_o}$; S_{nw} — площадь неплотностей верхнего укрытия, м^2; S_{nk} — площадь неплотностей нижнего укрытия (приемной камеры), м^2; $ζ_{nw}$ — коэффициент местных сопротивлений входу воздуха через неплотности верхнего укрытия, $ζ_{nw} = 2{,}4(S_g / S_{nw})^2$;

ζ_{nk} — коэффициент местных сопротивлений входу воздуха через неплотности нижнего укрытия, $\zeta_{nk} = 2{,}4(S_g / S_{nk})^2$; P_y — разрежение в аспирируемой камере нижнего укрытия, Па; F_a — площадь неплотностей наружной стенки аспирируемой камеры; ψ_o — коэффициент лобового сопротивления одиночной частицы; ρ_m — плотность частиц, кг/м^3; ρ_g — плотность воздуха в желобе, кг/м^3; ρ_w — плотность наружного воздуха, кг/м^3; d_e — эквивалентный диаметр частиц, мм; H_0 — высота падения частиц, м; v_n — скорость частиц при входе в желоб, м/с, $v_n = \sqrt{2gH_0}$; v_k — скорость частиц при выходе из желоба, м/с, $v_k = \sqrt{2g(H_1 + H_0)}$; n — отношение скоростей падения частиц, $n = v_n / v_k$; p_y — безразмерное разрежение в аспирируемой камере нижнего укрытия, $p_y = 2P_y/(\rho_g v_k^2)$.

После формирования исходных данных расчет проводится в следующей последовательности.

1. Определяется объемная концентрация падающих частиц в конце телескопического желоба: $\beta_k = \dfrac{G_m}{v_k \rho_m S_g}$ и посередине этого желоба: $\beta_y = \dfrac{2G_m}{v_k(1+n)\rho_m S_g}$.

2. Вычисляется средний коэффициент лобового сопротивления падающих частиц по формуле: $\psi = \psi_0 \cdot \exp\left[-56{,}92\sqrt{\beta_y}/d_e\right]$.

3. Определяется параметр эжекции: $\mathrm{Le} = \dfrac{\psi\beta_k H_1 \cdot 1500}{d_e}$.

4. Вычисляется усредненная скорость падения частиц в телескопической трубе:

$$v_s = b_0 + \frac{1}{2}b_1 + \frac{1}{6}b_2,$$

где коэффициенты определяются по формулам $b_0 = n$; $b_1 = \sqrt{8(1+n^2)} - 3n - 1$; $b_2 = 4(1 + n - \sqrt{2(1+n^2)})$, $n = v_n / v_k$.

5. Осредненные скорости эжектируемого воздуха в телескопическом желобе u_s, скорости восходящего рециркулируемого воздуха в байпасной камере ω_s и скорости воздуха, перетекаемого из желоба через отверстия боковой стенки камеры, w_s выражаются через неизвестный параметр u_n:

$$u_s = v_s - \sqrt{\frac{v_s(\zeta_p u_n^2 - p_y)}{\mathrm{Le}}},\quad w_s = u_n\sqrt{\frac{0{,}25 + \zeta_n + |0{,}25 - \zeta_k|}{3\zeta_0}},$$

$$\omega_s = \frac{u_s - u_n}{r},$$

где $\zeta_p = \zeta_n + \zeta_k$, $\zeta_n = \zeta_{nw} + 0{,}5$, $\zeta_k = \zeta_{nk} + 1$.

6. Через записанные на предыдущем этапе величины вводятся функции, параметры, коэффициенты:

$$A = 2\left(u_s - \frac{\omega_s}{r}\right)\frac{E}{w_s\sqrt{\zeta_0}};\quad B = \left(1 - \frac{u_s}{v_s}\right)\frac{\mathrm{Le}\cdot E}{w_s\sqrt{\zeta_0}};\quad k_2 = 2b_2\frac{A}{B};$$

$$k_1 = 2\frac{A}{B}(b_1 - k_2) - b_2/B;\quad a_1 = A + \sqrt{A^2 + B};\quad a_2 = A - \sqrt{A^2 + B};$$

$$a_3 = n - k_1;\quad b_3 = 1 - k_1 - k_2;\quad a_4 = b_1 - k_2;$$

$$b_4 = b_1 + b_2 - k_2;\quad z_1 = e^{a_1} - e^{a_2};$$

$$C_1 = \frac{u_n(1 - e^{a_2}) + a_3 e^{a_2} - b_3}{z_1};\quad C_2 = \frac{u_n(e^{a_1} - 1) - a_3 e^{a_1} + b_3}{z_1}$$

и путем решения трансцендентного уравнения

$$\left(\zeta_p u_n^2 - p_y\right)\frac{E}{w_s\sqrt{\zeta_0}} - \left(C_1 a_1(1 - e^{a_1}) + C_2 a_2(1 - e^{a_2}) + a_4 - b_4\right) = 0$$

определяется безразмерная скорость u_n эжектируемого воздуха при входе (и выходе) в телескопический желоб.

7. Производится расчет скорости $u(x)$ в произвольных сечениях желоба на отрезке $x = 0, \ldots, 1$: $u(x) = C_1 e^{a_1 x} + C_2 e^{a_2 x} + b_0 - k_1 + x(b_1 - k_2) + \dfrac{b_2}{2}x^2$ и интегрированием функции $u(x)$ на том же отрезке определяется средняя скорость

$$u_s = \frac{C_1}{a_1}(e^{a_1} - 1) + \frac{C_2}{a_2}(e^{a_2} - 1) + b_0 + \frac{b_1 - k_2}{2} + \frac{b_2}{6} - k_1.$$

8. Находится сечение x_m путем решения уравнения

$$C_1 a_1 e^{a_1 x_m} + C_2 a_2 e^{a_2 x_m} + b_1 + b_2 x_m - k_2 = 0$$

и рассчитывается максимальная величина безразмерной скорости эжектируемого воздуха

$$u_m = C_1 e^{a_1 x_m} + C_2 e^{a_2 x_m} + b_0 - k_1 + x_m(b_1 - k_2) + \frac{b_2}{2}x_m^2.$$

9. Определяются максимальные объемные расходы воздуха в сечении $x = x_m$. В телескопическом желобе Q_m рассчитывается по формуле $Q_m = 3600 u_m v_k S_g$, рециркулируемого в байпасной камере Q_r по формуле $Q_r = 3600(u_m - u_n)v_k S_g$ и разность этих расходов, т. е. величина $Q_o = Q_m - Q_r$.

10. Вычисляется безразмерное избыточное давление на днище байпасной камеры p_a в соответствии с формулой

$$p_a = 0{,}5\left((\zeta_k - \zeta_n)u_n^2 - p_y\right) + w_s\frac{\sqrt{\zeta_0}}{2E}\left[C_1 a_1(1 + e^{a_1}) + \right.$$
$$\left. + C_2 a_2(1 + e^{a_2}) + a_4 + b_4\right].$$

11. Выполняются с шагом $x = 0{,}1$ (на отрезке $x = 0, \ldots, 1$) расчеты следующих безразмерных функций:

$u(x)$ по формуле

$$u = C_1 e^{a_1 x} + C_2 e^{a_2 x} + b_0 - k_1 + x(b_1 - k_2) + \frac{b_2}{2}x^2,$$

$p_\omega(x)$ по формуле $p_\omega(x) = p_a - \dfrac{4\omega_s}{r}(u(x) - u_n)$,

$p(x)$ по формуле

$$p(x) = p_\omega(x) - \frac{w_s\sqrt{\zeta_0}}{E}\left(C_1 a_1 e^{a_1 x} + C_2 a_2 e^{a_2 x} + b_1 - k_2 + b_2 x\right),$$

разности давлений по формуле $\Delta p(x) = -p(x) + p_\omega(x)$,

$w(x)$ по формуле $w(x) = \dfrac{\Delta p(x)}{\zeta_0 w_s}$.

Для анализа изменения вышеупомянутых функций удобно в первом столбце выводить значения аргумента x, равные 0, 0,1, 0,2, ..., 1, во втором величины $u(x)$, в третьем — $w(x)$, в четвертом — $p(x)$, в пятом — $p_\omega(x)$ и в шестом — $\Delta p(x)$.

12. Производится расчет безразмерной скорости эжектируемого воздуха u_2 из уравнения

$$\frac{3}{|1-u_2|^3-|n-u_2|^3}-\frac{2\mathrm{Le}}{(\zeta_p u_n^2-p_y)(1-n^2)}=0,$$

и его расхода $Q_2 = 3600u_2\nu_k S_g$, м³/ч, для случая полной герметизации стенок желоба, т. е. при отсутствии рецикла воздуха в байпасной камере.

13. Вычисляются расход воздуха, поступающего из желоба в аспирируемое укрытие, по формуле $Q_g = 3600u_n\nu_k S_g$, м³/ч; расход воздуха, поступающего в это же укрытие через неплотности, из уравнения $Q_n = 3600F_a\sqrt{\frac{2P_y}{\zeta_m\rho_w}}$, м³/ч, необходимый расход воздуха, удаляемого из аспирационного укрытия, равен $Q_a = Q_g + Q_n$.

Пример расчета аэродинамических параметров эжектирования воздуха в желобах телескопических погрузчиков

В качестве объекта численных исследований процессов аспирации рассмотрим пример загрузки гранулированного сыпучего материала крупностью d_e = 5 мм и плотностью ρ_m = 1800 кг/м³ с помощью телескопической загрузочной станции ТЗС 1000 JETPACK. Технологические, конструктивные и аэродинамические исходные данные для расчета: $G_т$ = 20 кг/с; H_1 = 4 м; H_0 = 0,5 м; d_1 = 0,36 м; d_2 = 0,3 м; $D_н$ = = 0,45 м; ζ_0 = 1,5; ζ_m = 2,4; S_{nw} = 0,02 м²; S_{nk} = = 0,15 м²; P_y = 8 Па; F_a = 0,15 м²; ψ_0 = 1,1; ρ_m = 1800 кг/м³; ρ_g = 1,2 кг/м³; ρ_w = 1,2 кг/м³; d_e = 5 мм; N_g = 10.

В качестве основного изменяющегося параметра принята степень герметизации верхнего (неаспирируемого) укрытия — площадь неплотностей S_{nw}. Этот параметр существенным образом сказывается на скорости и, следовательно, на расходе воздуха, эжектируемого в телескопическом желобе и рециркулируемого в байпасной камере не только за счет разрежения P_y, поддерживаемого в аспирируемом укрытии вентилятором аспирационной установки.

Прежде всего, это наглядно видно при сопоставлении графиков изменения скорости воздуха $u(x)$ и $w(x)$ на рис. 2. Максимумы этих скоростей при уменьшении площади неплотностей S_{nw} смещаются к началу телескопического желоба. Направление перетекающего рециркулируемого воздуха через зазоры между конечными секциями желоба остается прежним: в начальном сечении (x = 0) перетекание осуществляется из байпасной камеры в желоб, в конечном (x = 1) — из желоба в камеру.

Причем скорость перетекания в начальном сечении увеличивается с повышением степени герметизации верхнего укрытия (при $S_{nw} \to 0{,}02$ м²). Центр вихря рециркулируемого воздуха смещается к началу желоба. Если центр этого вихря лежит в сечении x_m = 0,82 при S_{nw} = 0,14 м², то при S_{nw} = 0,02 м² он перемещается в сечение x_m = = 0,64. Такое смещение объясняется уменьшением к концу желоба действия аэродинамических сил (эжекционного давления) ускоренно падающих частиц перегружаемого материала.

Отмеченное смещение вихря рециркуляции к началу желоба объясняется также ростом разрежения $p_\omega(x)$ в начальном сечении байпасной ка-

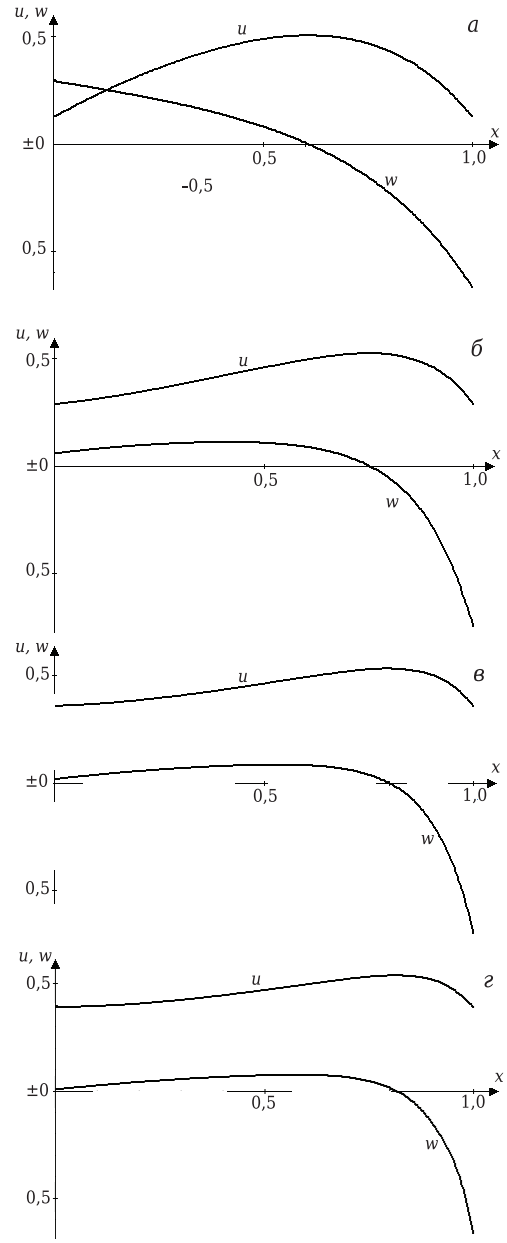


Рис. 2. Изменение безразмерных скоростей эжектируемого воздуха $u(x)$ и скоростей перетекания воздуха $w(x)$ через зазоры между секциями желоба по высоте падения частиц (x = 0, ..., 1) при условном диаметре желоба D_1 = 0,33 м, $D_н$ = 0,45 м, H_1 = 4 м, Le = 3,542; S_{nw} равно 0,02 (*а*), 0,06 (*б*), 0,1 (*в*), 0,14 м² (*г*)

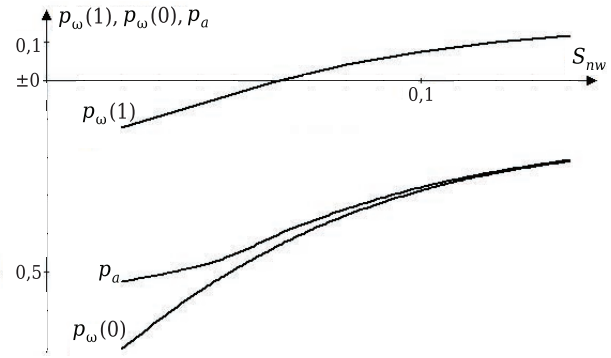


Рис. 3. Изменение безразмерных давлений в начале $p_\omega(0)$, в конце $p_\omega(1)$ камеры и у стенок днища байпасной камеры p_a при увеличении площади неплотностей S_{nw} верхнего неаспирируемого укрытия при условном диаметре желоба D_1 = 0,33 м; $D_н$ = 0,45 м; H_1 = 4 м; Le = 3,542

меры $p_\omega(0)$ при снижении площади неплотностей верхнего укрытия (рис. 3), сопровождающего рост к. м. с. этого укрытия (от ζ_{nw} = 0,896 при S_{nw} = 0,14 м^2 до ζ_{nw} = 43,9 при S_{nw} = 0,02 м^2). Причем зона разрежения при малых площадях неплотностей ($S_{nw} \geq$ 0,04 м^2) захватывает и конечное сечение желоба ($p_\omega(1)$ = –0,12 при S_{nw} = 0,02 м^2).

Естественно, смещение зоны разрежения оказывает влияние не только на геометрию вихревой рециркуляции, но и на мощности (расходы) воздушных течений (рис. 4). Так, резко возрастают расходы рециркулируемого воздуха при снижении S_{nw}: с Q_r / Q_1 = 0,4 при S_{nw} = 0,14 м^2 до Q_r / Q_1 = = 3,0 при S_{nw} = 0,02 м^2. Рост относительного расхода воздуха, поступающего через неплотности нижнего аспирируемого укрытия, Q_n / Q_1 = 0,4 происходит не потому, что изменяется Q_n (для нашего случая Q_n = 1273 м^3/ч — const), а потому, что уменьшается расход транзитного воздуха Q_1 с уменьшением S_{nw} (в силу большого к. м. с. ζ_{nw} = = 43,9). По этой причине растет и относительный расход аспирируемого воздуха Q_a / Q_1, и максимальный расход рециркулируемого воздуха Q_m / Q_1, и относительный расход эжектируемого воздуха при герметичных стенках желоба Q_2 / Q_1. Рост упомянутых расходов прежде всего объясняется увеличением расхода рециркулируемого воздуха с Q_r = 429 м^3/ч при S_{nw} = 0,14 м^2 до Q_r = = 1094 м^3/ч при S_{nw} = 0,02 м^2 (рис. 5) и уменьшением транзитного воздуха с Q_1 = 1123 м^3/ч при S_{nw} = 0,14 м^2 до Q_1 = 364 м^3/ч при S_{nw} = 0,02 м^2.

Сопоставляя абсолютные величины расходов воздуха (рис. 5), можем констатировать, что с увеличением площади неплотностей верхнего укрытия резко изменяются расход рециркулируемого воздуха Q_r и расход транзитного воздуха в желобе Q_1. Объемный расход Q_r снижается более чем в 2 раза, расход Q_1 увеличивается в 3 раза в диапазоне S_{nw} = 0,02÷0,14 м^2.

Расход транзитного эжектируемого воздуха Q_1 за счет рецикла воздуха при перетекании в байпасную камеру заметно ниже, чем расход эжектируемого воздуха в желобе при отсутствии

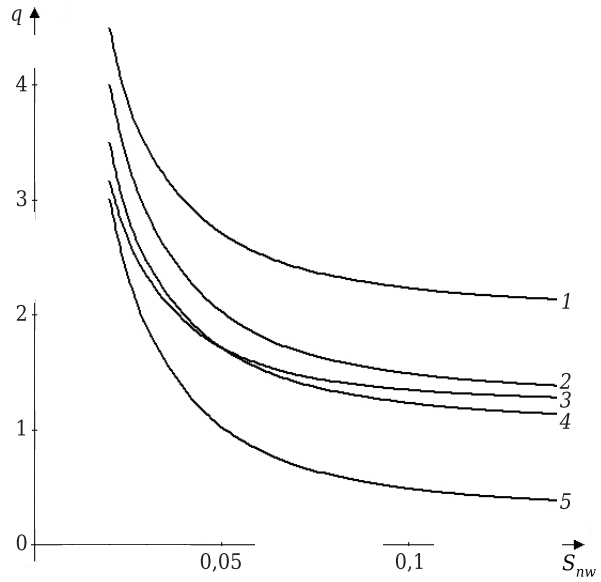


Рис. 4. Изменение относительных скоростей q расходов воздуха: *1* — аспирируемого из нижнего укрытия Q_a / Q_1; *2* — максимально эжектируемого по телескопическому желобу Q_m / Q_1; *3* — эжектируемого при отсутствии зазоров в стенках желоба Q_2 / Q_1; *4* — поступающего через неплотности аспирационного укрытия Q_n / Q_1; *5* — рециркулируемого в желобе Q_r / Q_1

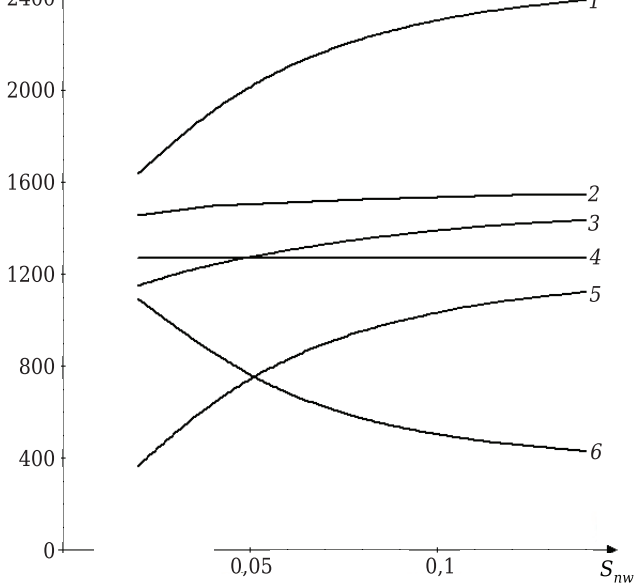


Рис. 5. Изменение абсолютных величин расхода Q, м^3/ч, воздуха в зависимости от площади неплотностей верхнего укрытия S_{nw}, м^2: *1* — аспирируемого из нижнего укрытия Q_a; *2* — максимального расхода воздуха, эжектируемого по телескопическому желобу Q_m; *3* — эжектируемого в желобе при герметизации его стенок Q_2; *4* — поступающего через неплотности нижнего аспирационного укрытия Q_n; *5* — транзитного расхода Q_1; *6* — рециркулируемого в желобе Q_r

рецикла воздуха Q_2, т. е. в случае герметизации стенок желоба, а именно в 2,84–1,16 раза в диапазоне S_{nw} = 0,02÷0,14 м^2. В силу этого уменьшается и требуемая производительность местного отсоса Q_a по сравнению с производительностью местного отсоса от перегрузки по желобу с герметичными стенками $Q_{2a} = Q_2 + Q_n$ в 1,57–1,08 раза в диапазоне S_{nw} = 0,02÷0,14 м^2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика расчета расхода эжектируемого воздуха при перегрузке сыпучего материала телескопическими погрузчиками.

Высокая энергоемкость телескопических аспирационно-технологических установок (АТУ) перегрузочных станций обусловлена эжекционной способностью гравитационных потоков сыпучего материала, нагнетающих в аспирационные укрытия большое количество воздуха, что существенно увеличивает требуемую производительность систем аспирации. Мощность АТУ можно существенно уменьшить применением коаксиально расположенных загрузочных телескопических желобов и гофрированных непроницаемых стенок, расположенных вокруг желоба, а также герметизацией верхних и нижних укрытий, примыкающих к желобам.

Коаксиально расположенные желоба и байпасные камеры способствуют формированию внутренней рециркуляции эжектируемого воздуха и заметному снижению мощности потока транзитного воздуха, поступающего из желоба в аспирируемое укрытие.

Численные исследования убедительно показали, что основным параметром снижения транзитного расхода эжектируемого воздуха и увеличения объемов рециркулируемого воздуха является степень герметизации верхнего укрытия. Например, при снижении суммарной площади неплотностей этого укрытия от 0,14 до 0,02 м^2 расход транзитного воздуха уменьшится в 3 раза, а рециркулируемого увеличится в 2,5 раза. Общая производительность местного отсоса от нижнего укрытия при этом сократится в 1,68 раза. При отсутствии рецикла воздуха (при герметизации стенок желоба и отсутствии байпасной камеры) требуемая производительность отсоса увеличилась бы в 1,57 раза при хорошей герметизации (площадь неплотностей 0,02 м^2).

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам РФФИ (проект № 16-08-00074а) и Президента Российской Федерации (проект МД-95.2017.8).

Библиографический список

1. ***Аверкова, О. А.*** Моделирование отрывных потоков на входе в круглые всасывающие каналы с кольцевыми экранами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, И. В. Ходаков* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 57–61.

Averkova, O. A. Modeling detached flows at the inlet to round suction flues with annular screens / *O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev, I. V. Khodakov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 425–429.

2. ***Ходаков, И. В.*** Численное и экспериментальное исследование отрыва потока на входе во всасывающие каналы с механическими экранами / *И. В. Ходаков* // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 3. — С. 6–12.

3. ***Ходаков, И. В.*** Моделирование отрывного течения на входе в многоугольное всасывающее отверстие / *И. В. Ходаков* // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 2. — С. 11–15.

4. ***Hemeon, W. C. L.*** Plant and process ventilation / *W. C. L. Hemeon.* — N. Y. : The Industrial Press, 1955. — 352 p.

5. ***Серенко, А. С.*** Обеспыливание воздуха в огнеупорной промышленности / *А. С. Серенко.* — М. : Металлургиздат, 1953. — 144 с.

6. ***Шелектин, А. В.*** Определение объемов воздуха для аспирации оборудования дробильно-сортировочных фабрик / *А. В. Шелектин* // Борьба с силикозом. — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — Т. II. — С. 135–140.

7. ***Logachev, I. N.*** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev.* — BocaRaton : CRCPress, 2014. — 417 p.

8. ***Logachev, I. N.*** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova.* — BocaRaton : CRCPress, 2015. — 576 p.

9. ***Mallick, S.*** Evaluation of scaleup procedures using «system» approach for pneumatic conveying of powders / *S. Mallick, P. W. Wypych* // Particulate Sci. Technol. — 2010. —Vol. 28, № 1. — P. 41–50.

10. ***Li Xiaochuan.*** Developments in studies of air entrained by falling bulk materials / *Li Xiaochuan, Wang Qili, Liu Qi, Hu Yafei* // Powder Technology. — 2016. — Vol. 291. — P. 159–169.

11. ***Wypych, Peter W.*** Minimum transport boundary for horizontal dense-phase pneumatic conveying of granular materials / *Peter W. Wypych, Jianglin Yi* // Powder Technology. — 2003. — Vol. 129. — P. 111–121.

12. ***Шафран, Ю. В.*** Моделирование индустриальных вентиляционных систем: проблема создания 3D-модели расчетной области / *Ю. В. Шафран, А. В. Хоперсков* // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1: Математика. Физика. — 2016. — № 2 (33). — С. 52–62.

13. ***Хоперсков, А. В.*** Численное моделирование вентиляционных течений в промышленных помещениях / *А. В. Хоперсков, Ю. В. Шафран, М. А. Бутенко* // Южно-Сибирский научный вестник. — 2014. — № 2 (6). — С. 98–102. ■

Получено 17.01.17
© О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, И. В. Крюков, 2017 г.

К. т. н. **В. В. Мартыненко** (✉),
д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Н. М. Казначеева**

ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

К 90-летию ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»

В. В. Мартыненко
E-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» было создано 31 октября 1927 г. Перед институтом была поставлена задача — обеспечить в кратчайшие сроки разработку и организацию производства отечественных огнеупорных материалов взамен импортных. Сразу же после создания института были развернуты работы по исследованию сырья Украины, изучению условий службы и причин разрушения огнеупоров в службе, разработке соответствующих технологических процессов, методов исследования сырья и готовой продукции. Проведенные исследования ускорили создание в стране промышленности огнеупорных материалов.

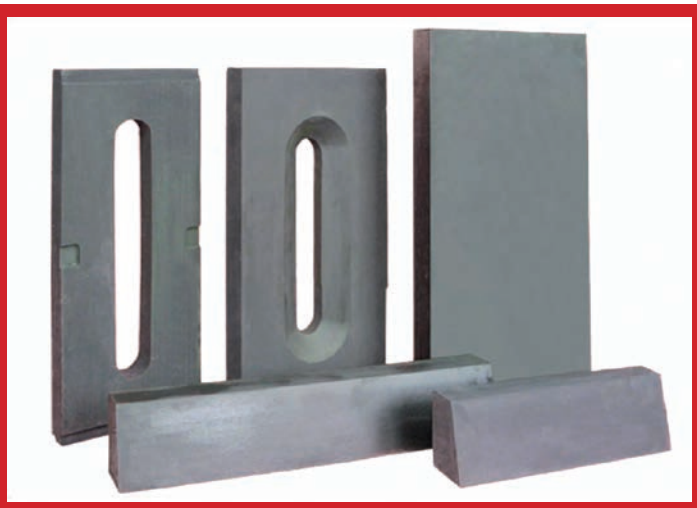
Во время Второй мировой войны институтом было организовано производство огнеупоров для обеспечения в военное время промышленности качественными огнеупорами. После возобновления работы института в Харькове в 1943 г. коллектив института внес большой вклад в восстановление огнеупорных предприятий Украины, разрушенных во время войны.

В последующие годы в институте были созданы новые виды огнеупорных материалов и способы их изготовления. За 90 лет деятельности института разработан целый ряд новых огнеупоров для предприятий металлургической, коксохимической, стекольной, машиностроительной, нефтехимической, авиационной, электронной и других отраслей промышленности. Это огнеупоры различного состава: шамотные, муллитокремнеземистые, муллитовые, муллитокорундовые, периклазовые, периклазохромитовые, хромитопериклазовые, форстеритовые, динасовые, цирконовые, оксидциркониевые, хромоксидные, корундохромоксидные и корундооксидцирконийсиликатные, карбидкремниевые и др. Большое внимание институт уделял и уделяет в настоящее время разработке набивных и бетонных масс, мертелей, теплоизоляционных (в том числе волокнистых) изделий широкого ассортимента. Разработаны плавленые муллит, корунд, диоксид циркония и оксид хрома и огнеупоры на их основе, а также научные основы и новый способ изготовления крупногабаритных огнеупорных изделий — вибролитье, позволяющий изготавливать уникальные огнеупоры высокого качества практически любых веса и конфигурации с одинаковыми свойствами по всему объему.

В 1991 г. была реорганизована структура института, в результате чего были объединены научная часть и опытный завод. Это позволило институту по своим разработкам организовать изготовление современных высококачественных конкурентоспособных на мировом рынке огнеупоров и работать в условиях рыночной экономики на полном хозрасчете и самофинансировании. В 1995 г. институт стал открытым акционерным обществом, в 2011 г. — публичным акционерным обществом. В 1998 г. институту присвоено имя выдающегося ученого, бывшего директора института, академика Национальной академии наук Украины А. С. Бережного.

В настоящее время в институте создаются новые и совершенствуются ранее разработанные огнеупоры для современных технологических процессов в различных отраслях промышленности.

• Продолжается совершенствование ранее разработанной технологии бесцементных обожжен-



ных пробок муллитокорундового, муллитокорундошпинельного, корундошпинельного и корундошпинельхромоксидного составов с направленными продувочными каналами для донной продувки металла в сталеразливочных ковшах. Пробки являются более надежными в эксплуатации, чем цементосодержащие. В последнее время созданы пробки корундового состава с добавкой гексаалюмината кальция, что позволило повысить их металлостойкость.

• Продолжаются работы по разработанным ранее корундооксидцирконийсиликатным тиглям для вакуумной индукционной плавки жаропрочных сплавов. Проведены испытания вибролитых корундооксидцирконийсиликатных тиглей вместимостью 90–120 кг расплава при вакуумной индукционной плавке коррозионно-стойких сплавов на никелевой и кобальтовой основе. Установлено, что тигли успешно конкурируют с тиглями зарубежного производства по количеству проведенных плавок, химической стойкости и надежности в эксплуатации.

• Доработана технология вибролитых тиглей из ZrO_2, стабилизированного CaO, с использованием новых, более эффективных разжижающих добавок, обеспечивающих дальнейшее снижение влажности формовочной массы. Существенное преимущество этих тиглей — сочетание таких важных для индукционной плавки свойств, как высокая огнеупорность, превышающая 2200 °С, плотность и прочность, обеспечивающие высокую химическую и коррозионную стойкость тиглей, а также высокую чистоту (не менее 99,99 %) производимой платины и металлов платиновой группы.

• Усовершенствованы технологии прессованных изделий из диоксида циркония. Исследована прессуемость масс из стабилизированного CaO и плавленого моноклинного ZrO_2. Установлены оптимальная влажность формовочных масс и давление прессования, обеспечивающие получение свежесформованных образцов с повышенной кажущейся плотностью и улучшенными физико-механическими показателями обожженных изделий. Изготавливаемые институтом огнеупоры с использованием полученных результатов исследований, характеризующиеся более высокими показателями свойств по сравнению с ранее производимыми, успешно эксплуатируются при 2000–2100 °С в установках выработки особочистого кварцевого стекла.

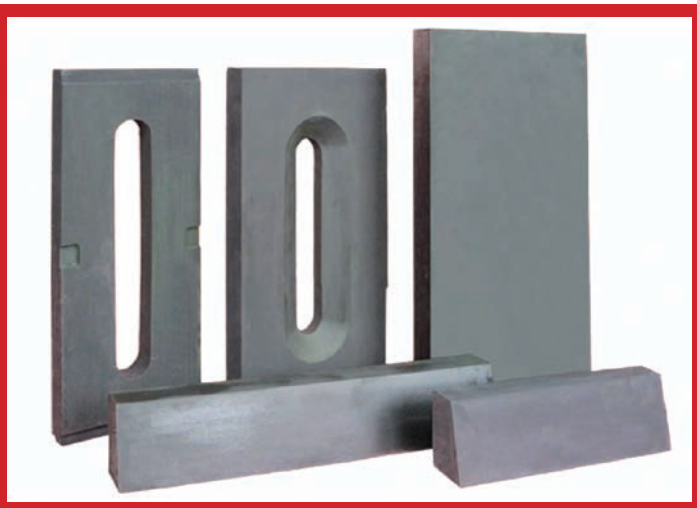
• Разработаны новые плавленые материалы трех составов из ZrO_2, стабилизированного комбинированной добавкой из CaO и MgO. Выполнены химические, петрографические, рентгенофазовые и электронно-микроскопические исследования и определены основные свойства полученных плавленых материалов в сопоставлении с плавленым ZrO_2, стабилизированным только CaO или MgO. Установлено, что материалы всех составов имеют низкое водопоглощение (0,3–0,5 %), характеризуются равномерной структурой и постоянством химического состава. Материалы из ZrO_2, стабилизированного CaO, представлены только кубическим твердым раствором, материалы, стабилизированные MgO или комбинированной добавкой (CaO + MgO), — в основном кубическим и небольшим количеством тетрагонального твердого раствора и моноклинным ZrO_2. В зависимости от содержания в плавленом материале MgO тетрагональная фаза ZrO_2 располагается в кубической матрице в виде как отдельных зерен, так и участков сеткообразной структуры. Изучено влияние

вида плавленого стабилизированного комбинированной добавкой ZrO_2 и количества моноклинного ZrO_2 на формуемость диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства огнеупоров из них. Определены оптимальные технологические параметры и разработана технология изготовления смеси порошков для набивной массы на основе ZrO_2, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 мас. % CaO и 2,6 мас. % MgO. Проведены комплексные исследования фазового состава и структуры образцов из набивной массы на основе ZrO_2, стабилизированного комбинированной добавкой из 2,9 мас. % CaO и 2,6 мас. % MgO, на фосфатной связке после их термообработки в диапазоне 150–2200 °С. Эти исследования позволили установить порядок и температурный интервал формирования фаз в материале. Установлено, что при 2000 °С в межзеренной связке в процессе кристаллизации стеклофазы начинается образование кристаллической микроблочной структуры и при 2100 и 2200 °С наблюдается хорошо сформировавшаяся прочная ситаллоподобная структура. Разработанная набивная масса предназначена для рабочего слоя футеровки камеры горения реакторов производства техуглерода и реакторов пиролиза углеводородов с температурой технологических процессов до 2400 °С. Из набивной массы на одном из предприятий изготовлены безобжиговые изделия. В 2015 г. они установлены в высокотемпературной зоне реактора производства технического углерода и продолжают эксплуатироваться.

• Продолжена доработка технологий огнеупоров для футеровки бассейна, верхнего строения и фидеров стекловаренных печей установок производства текстильного стекловолокна. Разработаны хромоксидные с добавкой ZrO_2 среднеплотные огнеупоры для использования в качестве нижних щелевых блоков при производстве стекловолокна из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла «Е». Проведены исследования по изготовлению хромоксидного плавленого зернистого материала и его применению для производства хромоксидных огнеупоров. Усовершенствованы зерновой и вещественный составы корундооксидцирконийсиликатных и корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров, что позволило повысить их коррозионную стойкость к воздействию агрессивных расплавов стекол «Е», «С» и базальта. Применение разработанных огнеупоров позволяет обеспечить высокую стойкость различных зон футеровки стекловаренных печей, испытывающих интенсивное воздействие компонентов стекольной шихты и стекломассы, и продлить кампанию стекловаренных печей в целом. Огнеупоры нового состава для стекловаренных печей производства стекловолокна поставляются на предприятия Украины, Республики Беларусь, России.

• Разработаны и изготавливаются новые неформованные огнеупорные материалы: низкоцементный корундовый хромсодержащий бетон с добавкой реактивного бимодального глинозема с температурой службы до 1850 °С для рабочего слоя футеровки реакторов производства технического углерода; низкоцементные карбидкремниевый бетон и корундокарбидкремниевый бетон с добавкой шлама нормального электроплавленого корунда для футеровки агрегатов, работающих в экстремальных условиях — при воздействии высоких температур, химических агрессивных сред, восстановительной среды (например, плавильных печей, топок котлов, миксеров, линий разливки и др.); сухие корундовые смеси с предварительно синтезированным и реакционно-спеченным гексаалюминатом кальция, характеризующиеся повышенной устойчивостью к воздействию шлаковых и металлических расплавов, которые предназначены для футеровки индукционных тигельных печей с температурой выплавляемого металла выше 1650 °С.

• Разработана и освоена технология изготовления реакционно-спеченных корундовых изделий на сиалонсодержащей связке с добавкой ферросилиция, введение которого в оптимальном количестве способствует более полному протеканию реакции образования сиалона, снижению количества остаточного кремния и обеспечивает повышение прочности огнеупора. Огнеупоры характеризуются низкой пористостью, высокими плотностью, прочностью, термостойкостью и стойкостью к расплавам шлака и металла. Применять такие огнеупоры рекомендуется в проемах чугунных леток, в футеровке чугуновозных ковшей, для защиты



углеродистой футеровки от попеременного воздействия жидких расплавов чугуна и шлака, а также газовой среды в горне доменных печей и в других агрегатах на контакте с расплавами шлака и металла при температурах до 1600 °С. Освоена технология изготовления карбидкремниевых огнеупоров на глиноземсодержащей связке с использованием эффективных добавок, которые позволили снизить энергозатраты при производстве огнеупоров.

• Разработана технология высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики с использованием нового вида глинозема (высокоуплотняющегося сверхтонкодисперсного с низким содержанием примесей). Применение этого вида глинозема позволяет получать после обжига при пониженной температуре корундовую керамику с содержанием Al_2O_3 более 99,8 % с нулевой открытой пористостью. Особоплотные корундовые изделия из нового вида глинозема используются практически во всех отраслях промышленности и изготавливаются в виде чехлов, труб, тиглей, стаканов, а также в виде ступок и пестиков для тонкого измельчения проб различных материалов, кернов для производства кирпича, сопел, пластин и других изделий для службы при температуре до 1850 °С.

• Усовершенствована ранее разработанная технология волластонитовых микропористых легковесных изделий. На основании результатов детальных исследований процессов фазообразования в этих изделиях при их термообработке, а также их микроструктуры научно обоснована температура обжига изделий. С применением теоретических расчетов и экспериментальных исследований изучены процессы, происходящие в связующей части ранее разработанных легковесных бетонов с микропористым анортитовым заполнителем. Это позволило научно обосновать режимы вывода на рабочую температуру тепловых агрегатов с безобжиговыми теплоизоляционными футеровками из этих бетонов.

В разные годы в институте работали выдающиеся ученые с мировыми именами. Многие сотрудники института стали лауреатами Государственных премий и отмечены другими высокими государственными наградами. Ученые института внесли большой вклад в научные основы технологии производства огнеупоров (подготовка сырьевых материалов и формовочных масс, формование изделий полусухим и пластическим прессованием, вибролитьем, шликерным литьем, в том числе из термопластичных шликеров, изготовление сложных конструкций из керамики и металла путем пайки, спекание изделий в обжиге, их механическая обработка и др.), в исследования фазового состава и структуры огнеупоров методами петрографического, дифференциально-термического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического, спектрального анализов, инфракрасной спектроскопии и др., в исследования физической химии силикатов, в частности в изучение многокомпонентных систем оксидов. В последние десятилетия в институте создано и успешно развивается новое научное направление в технологии огнеупоров — структурообразование в крупнозернистых предельно концентрированных виброподвижных огнеупорных массах.

Действующая в институте система управления соответствует требованиям стандарта ISO 9001:2015. Являясь головной организацией по стандартизации огнеупоров, Техническим комитетом ТК-7 «Огнеупоры» и головной организацией по метрологии огнеупорных производств Украины, институт проводит большую работу по стандартизации огнеупоров, гармонизации отечественных стандартов с международными, разработке и согласованию технических условий на огнеупорную продукцию, аттестации заводского испытательного оборудования и поверке средств измерения. На базе научно-испытательных лабораторий в институте создан Испытательный центр для определения свойств огнеупоров и огнеупорного сырья, который аккредитован Национальным агентством по аккредитации Украины согласно требованиям ДСТУ ISO/IEC 17025:2006.

В институте работает аспирантура по подготовке кадров высшей квалификации. За годы работы института в условиях рыночной экономики защищены одна докторская диссертация и 13 кандидатских. Институт ежегодно проводит международные научно-технические конференции по технологии и применению огнеупоров и технической керамики в промышленности. Сотрудники института принимают также участие в международных конференциях, симпозиумах, коллоквиумах и выставках, которые проводятся как в Украине, так и за рубежом (США, Япония, Германия, Китай, Россия, Польша, Чехия и др.). Результаты исследований публикуются в научных журналах Украины, Германии, США, России и Китая, а также в ежегодно издаваемом сборнике научных трудов института, который является специализированным изданием. Новизна исследований защищена патентами Украины.

Коллектив ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», отмечая свое 90-летие, с уверенностью смотрит в будущее. Залог этого — созданные коллективом высокий научный потенциал и надежная материальная база института. ■

Получено 30.08.17
© В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева, 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 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (А4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Использование в библиографическом списке 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 Exel), 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.

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. Please use the DOI number in the bibliographic list. 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, adress 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 Exel diagrams), introdused 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.

- 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 «Springer Nature», 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/

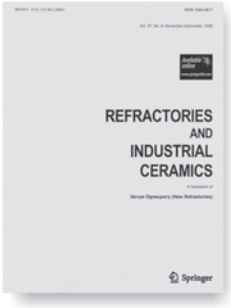
  «Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- 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!

Springer



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

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

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

Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.762.453.043.1:669.331

Periclase-chromite refractories structure after the working life in the furnaces for the sulfide raw material processing

Klyushnikov A. M., Pikulin K. V., Belyaev V. V., Selivanov E. N., Lebed' A. B., Udoeva L. Yu. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 3–7.

The periclase-chromite refractories chemical and mineral compositions were investigated both before and after their overhaul period in the furnace for the sulfide raw materials processing. It was shown that dusty gas has an effect over the refractories composition and structure, causing the surface layer saturation by both the dust and the gas components. Copper, zinc and lead penetrate at a depth up to 5 mm, whereas the traces of the elevated sulfur level associated with the sulfates $Fe_{12}S_{11}O_{51}$, $MgSO_4$ and $PbSO_4$, formation were found in 20 mm-layer. Waste refractories can be used both for the lining brickwork at the non-critical components of thermal units and kilns, and as the refractory powder to prepare the gun mixtures. Ill. 4. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: periclase-chromite refractories, sulfur dioxide, melting furnaces, magnesium sulfate.

UDC 666.168.054.82.017

Ferro-chromium aluminothermal slags regarded as the multifunctional technogenic feedstock. Part 1. The material composition and properties of the ferro-chromium slags

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 8–14.

The information is generalized and the results are given for the complex investigations of the Ferro-chromium aluminothermal slags carried out both by the foreign researches and by the authors of the article over several decades. The upcoming trends of the Ferrochrome slag application are regarded and the experience of its application is described in the article. Ill. 3. Ref. 10. Tab. 8.

Key words: Ferrochrome aluminothrmal slag, technogenic feedstock, self-disintegrating ferrochrome alumonithermal slag (SFAS).

UDC 666.762.11:691.5].004.12

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 12. Composite HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) and some properties of the materials based on them

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 15–21.

By means of one stage wet grading the composite highly concentrated ceramic bonding suspensions (HCBS) was prepared on base of bauxite, electrocorundum, and finely-disperses fused quartz with moisture of 11 %. The properties of the samples burnt at 900–1640 °C were investigated. Depending on the temperature of burning the three characteristic time intervals were distinguished which corresponded to the primary agglomeration and shrinkage (up to 1200 °C), to the mullitization and growth (1200–1400 °C) and to the mullitized material agglomeration (over 1400 °C) respectively. The ultimate bending strength was 40–150 MPa at the burning temperature 1250–1400 °C, the ultimate compression strength was 750 MPa at the burning temperature 1640 °C. Ill. 10. Ref. 12.

Key words: China bauxite, fused electrocorundum, quartz glass, fused quartz, wet grinding, HSBS, rheological properties, agglomeration, mullitization, shrinkage, growth, strength, porosity.

UDC 621.926

Parameters defining for the counterblow grinder

Zubov V. V., Simisinov D. I., Akhlustina N. V., Khazin M. L., Davydov S. Ya. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 22–25.

The main geometrical parameters of the counterblow grinder are regarded in the article. The defining technique for the counterblow grinder rotor's radial parameters is proposed. The options of the possible designing are presented: without the rotor fun pressure minimizing and providing of the minimal rotor fun pressure. Based on the results of the conducted research the rotor's geometrical parameters were recommended. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: counterblow grinder, fun rotor, the velocity of blow.

UDC 666.321:046.4

The influence of the kaolin heat treatment on it's properties

Potapova E. N., Manushina A. S., Urbanov A. V. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 26–30.

The influence of the kaolin heat treatment conditions on its properties is regarded in the article. The heat-treated samples were investigated by means of the X-ray diffraction analysis, of the infra-red spectroscopy and of the gel densitometry. It was established that the most active metakaolin (the activity of the addition is 360,5 milligram per gram) forms at both the temperature of 850 °C and of theisometric exposure of 30 minutes. Ill. 3. Ref. 6. Tab. 1.

Key words: kaolin, burning conditions, the X-ray diffraction analysis, infra-red spectroscopy, activity of the addition.

UDC 666.762.1:[666.321+666.762.1.002.68

The possibility of alumina-silicate aggregates production based on kaolin and technological wastes

Kashcheev I. D., Zemlaynoi K. G., Stepanova K. O. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 31–37.

The material, chemical and grain compositions as well as the properties of the Poletaev' deposit's kaolin were studied. The possibility is investigated to prepare on base of this kaolin the dense aggregate for the refractory and ceramic materials production and the investigating results are given in the article. The introduction of the alumina-silicate materials allows the aggregate obtaining with the elevated Al_2O_3 contents. Ill. 6. Ref. 3. Tab. 6.

Key words: Poletaev' deposit's kaolin, alumina-silicate material (ASM), technological wastes of the used catalyzes treatment, mullite formation.

UDC 666.762.1.017:620.193.4

The corrosion resistance of mullite-silicon-carbide refractory composites

Zaitsev S. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Varenikova T. A., Smirnova M. A. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 38–41.

The data are shown on the investigation of the corrosion resistance against both the melted borosilicate glass and the smelter slag of the volume-modified refractory composite on base of the artificial mullite-silicon-carbide ceramic binder. The regularities are found for the contact angle of wetting's variations and the corrosive solution infiltration degree was established depending on the molding process. The comparisons with the commercial products factors were drawn. Ill. 4. Ref. 13. Tab. 2.

Key words: corrosion resistance, composites, artificial ceramic binders, silicon carbide, high-alumina fireclay.

UDC 666.546.281'261].017:620.17

Microstructure and mechanical properties of the SiC-materials sintered in liquid phase with the finely dispersed agent

Perevislov S. N., Panteleev I. B., Shevchik A. P., Tomkovich M. B. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 42–47.

The free liquid phase sintering method was applied to obtain the dense (relative density 99,5 %) materials based on silicon carbide. The eutectic mixture of MgO, Y_2O_3 and Al_2O_3 of the composition corresponding to the garnet – spinele coexisting phase curve was used as the sintering agent. When preparing the burden powders the method was used of the chemical deposition out of the salt's solutions, the salts further creating the eutectic composition oxides spacing uniformly above the silicon carbide powder particles. The materials produced have elevated mechanical properties: elastic strain energy 410 GPa, bending strength 680 MPa, K_{Ic} = 6,0 МПа·м$^{1/2}$, *HV* 21,5 ГПа, which values are close to the corresponding indexes for the hot-pressed carbide-silicon materials. Ill. 4. Ref. 26. Tab. 2.

Key words: liquid-phase sintered materials on base of the silicon carbide (LPSSiC-materials), co-deposition, mechanical properties.

UDC 621.926

The efficiency of the vortex layer plants using when powder-like materials grinding

Voitovich V. A., Shvarev R. R., Zakharychev E. A., Feoktistova E. P., Deberdeev R. Ya., Zakharycheva N. S. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 48–53.

The using of the vortex layer plants using for the dry grinding and finishing of different powder-like materials: quartz sand, cement, micro-marble, chalk, dolomite, diatomite. The high efficiency of these plants was experimentally confirmed. Some technological peculiarities were established for the powder-like materials grinding process in the vortex layer plants. Ill. 7. Ref. 11.

Key words: vortex layer grinding plant, fine grinding, milling, powder-like materials.

UDC 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

The characteristics of the force loading influence on the interface strain heterogeneity between the nitride ceramics and TiC-coating

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 54–59.

On base of computer simulations the main regularities were established for the parameters of the force loading influence on the interface strain heterogeneity between the nitride ceramics and TiC-coating. The correlation was found between the ceramic grain's chemical composition and the interface stress heterogeneity under different force loadings. Ill. 3. Ref. 25. Tab. 2.

Key words: nitride ceramics, TiC-coating, interface, near-interface layer, stressed state, stress heterogeneity.

UDC 533.6:628.5

The computing technique for the aspirated air output calculation in course of the loose materials reloading at the telescoping-type sites

Averkova O. A., Logachev I. N., Logachev K. I., Kryukov I. V. // New Refractories. — 2017. — No 10. — P. 60–65.

On base of the hydro-dynamical equations for the ejected air and for the air-stream recirculated air within the system of the loading telescopic-type tube – bypass chamber the technique was developed to calculate both the air flow rating entrained with the loose material and the needed amount of the aspirated air output. It was shown that the aspiration-technological energy capacity of the telescopic sites' plants can be significantly reduced by using the coaxially arranged charging telescopic chutes with corrugated impenetrable walls around them, and by the sealing of the adjacent upper and lower hoods Ill. 5. Ref. 13.

Key words: aspiration systems, dust-removing ventilation, the loose material reloading, telescopic loaders, ejection of air by the loose material stream.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ