



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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

1

ЯНВАРЬ 2018



Памяти СЕРАФИМА ВАСИЛЬЕВИЧА КОЛПАКОВА

(к 85-летию со дня рождения, 1933–2011 гг.)

Серафим Васильевич Колпаков, профессор, доктор технических наук — крупный организатор отечественной промышленности, лауреат Государственных премий СССР и премии правительства РФ, СССР, заслуженный металлург РФ, видный ученый, государственный и общественный деятель, министр металлургии СССР, президент Международного союза металлургов, главный редактор журнала «Новые огнеупоры».

Родился в Липецке в многодетной семье. В 1947 г. после седьмого класса поступил в Липецкий горно-металлургический техникум — материальное положение семьи не позволяло продолжить учебу в школе. После получения диплома специалиста-литейщика Серафим Васильевич был направлен на Ашинский металлургический завод, где он работал бригадиром в литейном цехе, одновременно закончил 10 классов средней школы и поступил во Всесоюзный заочный политехнический институт. На заводе быстро оценили деловые и профессиональные качества С. В. Колпакова и назначили его главным литейщиком цеха, а затем первым заместителем начальника цеха. В это время ему не исполнилось и 20 лет. За три года работы на Ашинском металлургическом заводе С. В. Колпаков стал настоящим металлургом-профессионалом.

В 1954 г. С. В. Колпаков был призван в армию и направлен на учебу в Пермское военно-морское авиационное училище, а затем продолжил службу в морской авиации. После демобилизации Серафим Васильевич закончил вечернее отделение МИСиСа и перешел на работу на строящийся комплекс кислородно-конвертерного цеха Новолипецкого металлургического завода (НЛМЗ), где работал в группе специалистов, изучающих теоретические основы новых процессов производства стали. Вскоре Правительство СССР приняло решение о строительстве на НЛМЗ конвертера с установкой непрерывной разливки стали. В те годы в отечественной и мировой практике не было промышленного опыта строительства подобных агрегатов. В период строительства кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) С. В. Колпаков был назначен начальником цеха; в марте 1966 г. был подписан акт о вводе в эксплуатацию ККЦ с МНЛЗ.

Началось освоение комплекса и одновременно его модернизация, в результате которой годовая мощность цеха возросла с 2,2 до 4,5 млн т слэбов. Достижение этих показателей — большая заслуга коллектива цеха и лично С. В. Колпакова, его возглавлявшего. Внедрение непрерывной разливки стали стало поистине революционным: изменился состав металлургических переделов, экономия при производстве стали исчислялась миллиардами рублей. Новолипецкий металлургический комбинат (бывший НЛМЗ) был первым в создании нового направления в технологии металлургии, по которому пошли многие зарубежные предприятия. Было внедрено механизированное выполнение футеровки сталеразливочных ковшей ККЦ № 1 машиной «Орбита». За создание и внедрение комплекса технологии специального разливочного оборудования и огнеупоров для массового производства качественного металла в сталеплавильных цехах с агрегатами большой единичной мощности С. В. Колпакову была присуждена первая Государственная премия СССР (1978 г.).

В 1970 г. С. В. Колпаков был назначен директором НЛМК. Комбинат бурно развивался. Строились новые крупные металлургические цехи, реконструировались действующие, осваивались сотни миллионов рублей капитальных вложений, в те годы — колоссальные средства. Так, решение о строительстве нового ККЦ № 2 с мощными 300-т конвертерами и МНЛЗ уже новой конструкции было принято в 1973 г., а в декабре 1974 г. была проведена первая плавка. Таких темпов строительства в металлургии раньше не было. Это был результат слаженной работы коллективов НЛМК, проектных институтов, строительных организаций и машиностроительных заводов, координация работы которых была поручена С. В. Колпакову. В 1978 г. он был назначен заместителем министра черной металлургии СССР, в 1981 г. — первым заместителем министра, в 1985 г. — министром черной металлургии СССР, в 1989 г. — министром металлургии СССР.

В качестве руководителя министерства Серафим Васильевич проявил завидную настойчивость и упорство в решении накопившихся проблем отрасли. Последовательно выводились из эксплуатации мартеновские печи, строились кислородно-конвертерные цехи и электросталеплавильные печи, вводились в строй новые мини-заводы в Белоруссии, Молдавии, на Дальнем Востоке. К концу 1989 г. развитие черной и цветной металлургии достигло своего зенита.

С. В. Колпаков награжден орденами и наградами СССР и РФ, в том числе двумя орденами Трудового Красного Знамени и орденом Октябрьской Революции. Возглавляя Международный союз металлургов, С. В. Колпаков продолжал консолидировать усилия металлургов России и многих зарубежных стран для решения стоящих перед ними задач.

Вехи трудовой биографии С. В. Колпакова говорят о незаурядности его судьбы и дарований. Человек редких душевных качеств, мудрости и отзывчивости, он всегда был убедительным примером гражданственности, честности, принципиальности. Его жизнь и неутомимый труд безраздельно отданы любимой стране. С. В. Колпаков принадлежал к славному поколению созидателей.

**Светлая и добрая память о Серафиме Васильевиче Колпакове
навсегда сохранится в сердцах всех,
кто его знал, общался и работал с ним.**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Научные редакторы *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



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 Кожовнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

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

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

Подписано в печать 18.01.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Ремизов М. Б., Козлов П. В., Казадаев А. А., Медведев В. П., Малинкович В. Л. Коррозионные испытания бадделеитокорундовых и хромоксидных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Земляной К. Г., Кормина И. В., Павлова И. А. Сравнительные характеристики микрокремнезема различных производителей.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Шлегель И. Ф., Шаевич Г. Я., Шульга С. С., Клочков А. В. Дозирование сыпучих материалов.....18

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Универсальная структура теплоизоляции варочного бассейна стекловаренной печи.....21

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Галахов А. В., Зеленский В. А. Спекание порошков оксинитрида алюминия, полученных СВС-методом в азотсодержащем геле.....26

Боровик С. И., Солдатов А. И. Модифицирование поверхности зерен плавленного периклаза каменноугольной смолой.....28

Перевислов С. Н., Щербак П. В., Томкович М. В. Высокоплотная керамика на основе карбида бора.....33

Пэньфэй Ван, Худун Ло, Сай Вэй, Чжипэн Се, Цзялинь Сунь. Плотная муллитовая керамика, полученная электроимпульсным плазменным спеканием (SPS), и ее поведение при термоударе.....38

Иванов Д. А., Ситников А. И., Вальяно Г. Е., Шляпин С. Д. Изучение процесса формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки в результате ее фильтрационного горения.....43

Бажин В. Ю., Саитов А. В. Улучшение физических и эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки с литиевыми добавками.....49

Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 5. Влияние дисперсности и влажности формовочных масс на гранулируемость и физико-технические свойства наполнителя.....55

Коварская Е. З., Красавина М. А., Краснов А. В., Пугачев С. И., Шадрин М. С. Неразрушающий контроль физико-механических свойств оксидно-цинковых варисторов, поставляемых различными изготовителями.....60

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Реутов В. Л., Кощеев В. В. Эксплуатационные повреждения пяты упорного керамического подшипника в узле гидрозащиты установки электроцентробежных насосов.....63

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

К 80-летию **Юрия Дмитриевича Сагалева**.....69

Abstracts.....70

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Remisov M. B., Kozlov P. V., Kazadaev A. A., Medvedev V. P., Malinkovich V. L. Baddeleyite-corundum and chromium-oxide materials' corrosion testing in the alumina-phosphate glass melts.....3

RAW MATERIALS

Zemlyanoi K. G., Kormina I. V., Pavlova I. A. Comparative analysis for the microsilica materials of various manufacturers ...8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Shlegel' I. F., Shaevich G. Ya., Shul'ga S. S., Klochkov A. V. The loose materials metering18

HEAT ENGINEERING

Dzuzer V. Ya. Universal structure for the thermal insulation of the glass-making tanks21

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Galakhov A. V., Zelenskii V. A. The sintering of the aluminum-oxynitride powder prepared by means of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method26

Borovik S. I., Soldatov A. I. Coal-tar resin based surface modification of the fused periclase grains28

Perevislov S. N., Shcherbak P. V., Tomkovich M. V. High-density boron-carbide ceramics33

Pengfei Wang, Xudong Luo, Sai Wei, Zhipeng Xie, Jialin Sun. Dense mullite ceramic sintered by SPS and its behavior under thermal shock.....38

Ivanov D. A., Sitnikov A. I., Val'yano G. E., Shlyapin S. D. The investigation of the finely-crystalline aluminum-oxide coating formation on the powder aluminum blanks surface in course of its filtration combusting43

Bazhin V. Yu., Saitov A. V. The physical and performance characteristics improving of the coal-graphite lining with lithium additives49

Sokov V. N. Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 5. The influence of the fineness degree and the moisture of the molding mixture on the aggregate's pelletizing capacity and physical and technical properties.....55

Kovarskaya E. Z., Krasavina M. A., Krasnov A. V., Pugachev S. I., Shadrina M. S. Non-destructive testing of the physical and mechanical properties for the zinc-oxide variable resistors of different suppliers.....60

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Reutov V. L., Koshcheev V. V. Service-induced damages of the ceramic thrust bearing pivot in the seal section of the electro-centrifugal pumping plant...63

INFORMATION

The 80th birthday of **Yuriy Dmitrievich Sagalevich**.....69

Abstracts.....70

К. Т. Н. М. Б. Ремизов¹, К. Т. Н. П. В. Козлов^{1,2} (✉), А. А. Казадаев¹,
К. Х. Н. В. П. Медведев², В. Л. Малинкович³

¹ ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл., Россия

² Озерский технологический институт (филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»),
г. Озерск Челябинской обл., Россия

³ Glass Furnace Solutions Co., Москва, Россия

УДК 666.762.45.017:620.193.4

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БАДДЕЛЕИТОКОРУНДОВЫХ И ХРОМОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Обоснована значимость вопроса коррозионной и эрозионной стойкости огнеупорных материалов в печах прямого электрического нагрева для остекловывания высокоактивных отходов (ВАО). Приведен алгоритм оценки их устойчивости к действию фосфатных расплавов в условиях работы электропечей. Проведены сравнительные коррозионные испытания огнеупорных материалов, превосходящих по своему качеству изделия Бк-33, в расплавах алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО. Результаты испытаний имеют ценность для выбора материала футеровки при проектировании стекловаренных электропечей типа ЭП-500 с пролонгированным сроком службы, а также удаляемых и малогабаритных плавителей следующего поколения.

Ключевые слова: коррозия, стеклоустойчивость, бадделеитокорундовые огнеупоры, хром-алюмоцирконовые огнеупоры, промышленные печи остекловывания, высокоактивные отходы (ВАО), алюмофосфатное стекло, термовискозиметрические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка облученного ядерного топлива атомных реакторов на радиохимическом производстве ПО «Маяк» сопровождается образованием значительного количества высокоактивных растворов, содержащих продукты деления топлива, его активации, а также конструкционные материалы. Отходы отверждаются в алюмофосфатное стекло в высокопроизводительных электропечах прямого электрического нагрева типа ЭП-500. Алюмофосфатное стекло в расплавленном состоянии обладает повышенной коррозионной активностью (в сравнении с силикатным стеклом), усиливающейся при включении ряда компонентов отходов, таких как сера, никель, железо, хром и некоторые другие.

Опыт эксплуатации стекловаренных печей свидетельствует, что срок их эксплуатации лимитируется, как правило, не общим неудовлетворительным состоянием всей огнеупорной кладки, а разрушением ограниченного числа конструктивных элементов варочного бассейна и газового пространства в зонах варки и максимальных температур [1]. Например, скорость

коррозии огнеупоров на уровне стекломассы может быть от 2 до 5 раз больше, чем на площади ниже зеркала стекломассы [2]. К таким элементам применительно к печам остекловывания ВАО типа ЭП-500 относятся верхний участок стен варочного бассейна, перегородка, переточная зона и порог. Существенный вклад вносит также межшовная коррозия, возникающая вследствие превышения нормативных зазоров в кладке.

В настоящее время на предприятии разрабатываются перспективные типы плавителей, имеющих принципиальные конструкционные и технологические отличия от печей типа ЭП-500 [3]. Для их создания требуется применение более коррозионно-устойчивых конструкционных материалов. На сегодняшний день в России и за рубежом проведены многочисленные лабораторные исследования стеклоустойчивости огнеупоров в целом. В то же время количество работ, направленных на изучение коррозионного воздействия расплавов стекол с включенными ВАО, специфичных для условий радиохимического производства ПО «Маяк», невелико.

Цель настоящей работы состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах алюмофосфатных стекол огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства, превосходящих по своему качеству плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор Бк-33 приме-



П. В. Козлов
E-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

нительно к условиям отверждения ВАО. Работа была разделена на следующие этапы:

- испытание образцов ряда современных материалов с несколькими стеклообразующими составами, включающими различное содержание коррозионно-активных компонентов;
- сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии);
- предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителей нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований коррозионных и эрозионных показателей были отобраны 5 различных марок огнеупорных материалов, характеристики образцов приведены в табл. 1. Образцы представляли собой бруски квадратного сечения со стороной от 7 до 10 мм, длиной от 30 до 70 мм. Кажущуюся плотность образцов определяли объемным методом. В качестве исходной «точки отсчета» использовали плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор марки Бк-33 производства Щербинского завода огнеупоров, традиционно использовавшийся для футеровки печей типа ЭП-500. В качестве перспективных материалов рассматривали образцы плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров марок AZS-33, AZS-36 и AZS-41 производства совместной бельгийско-китайской фирмы [4], которые по содержанию бадделеита являются аналогами отечественных огнеупоров марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41, а также образец хромалюмоцирконового материала марки AZCS-30B того же производства с содержанием Cr_2O_3 не менее 30 %.

В качестве коррозионно-активных сред были выбраны четыре различных вида стекол, составы которых в пересчете на оксиды приведены в табл. 2. Каждый из составов стекла был приготовлен в количестве 250 г готовой стекломассы. Решение исследовать коррозию на четырех различных составах стекол преследовало двоякую цель: получить дополнительные данные о сравнительной коррозионной активности различных компонентов, содержащихся в стекломассах в неодинаковых количествах, а также выявить возможную специфическую стойкость либо уязвимость тех или иных огнеупорных образцов по отношению к определенным коррозионно-активным компонентам.

Таблица 1. Состав и свойства образцов огнеупорных материалов

Образец материала марки	Химический состав, %						Кажущаяся плотность, г/см ³
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	другие оксиды	
Бк-33	33,5	51,5	13,3	–	1,2	0,4	3,59
AZS-33	32–36	47,6–50,0	≤16	–	≤1,5	≤2,5	3,85
AZS-36	35–40	44,5–50,5	≤14	–	≤1,6	≤2,5	3,92
AZS-41	40–44	44–48	≤13	–	≤1,3	≤2,5	4,01
AZCS-30B	16±1	40±1	–	≥30	–	–	3,45

Следует упомянуть один из главных факторов, определяющих коррозионную активность расплава по отношению к огнеупору, — вязкость расплава. Из-за влияния этого фактора при исследованиях стеклоустойчивости материалов с использованием расплавов, обладающих различными характеристиками зависимости вязкости от температуры (термовискозиметрическими характеристиками), возможно ошибочное заключение о коррозионной активности некоторых компонентов стекла, в действительности влияющих на вязкость расплава и лишь опосредованно на скорость коррозии в данном расплаве. Чтобы избежать подобных ошибок, разность между вязкостью расплавов необходимо учитывать. Для исключения влияния различия вязкости разных составов стекол на скорость коррозии в них подбирали такие рабочие температуры испытаний для каждого из составов, при которых их вязкость была одинакова и составляла 6,0 Па·с (оптимальна для реализации технологического процесса на действующих печах типа ЭП-500). Рабочие температуры испытаний для каждого из составов стекол приведены ниже:

Состав стекла.....	1	2	3	4
Температура, °С.....	1100	970	875	925
Длительность испытаний, ч.....	100	100	100	100

Вязкость стекол исследовали на лабораторном вибрационном вискозиметре, работа

Таблица 2. Составы стекол, использованных в качестве коррозионно-активных сред при испытаниях

Оксид	Массовая доля оксида в стекле, %, состава			
	1	2	3	4
P ₂ O ₅	54	48	54	48
B ₂ O ₃	–	6	–	6
Na ₂ O	23	23	23	23
Al ₂ O ₃	14	14	10,87	10,87
SrO	0,09	0,09	–	–
Y ₂ O ₃	0,06	0,06	–	–
ZrO ₂	0,51	0,51	–	–
MoO ₃	1,44	1,44	–	–
CaO	0,34	0,34	–	–
BaO	0,20	0,20	–	–
La ₂ O ₃	0,44	0,44	–	–
Ce ₂ O ₃	0,79	0,79	–	–
MgO	1,34	1,34	–	–
Cr ₂ O ₃	0,40	0,40	0,80	0,80
MnO	0,10	0,10	–	–
Fe ₂ O ₃	1,56	1,56	4,15	4,15
NiO	0,33	0,33	3,18	3,18
CaO	1,00	1,00	1,00	1,00
SO ₃	0,41	0,41	3,00	3,00

которого основана на зависимости амплитуды вынужденных колебаний стержня от вязкости жидкости, в которой эти колебания происходят [5]. За основу была взята методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определении потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла [5, 6]. Детальную характеристику стеклоустойчивости огнеупорных материалов можно получить только при ее комплексном определении в статических и динамических условиях [7].

Испытания проводили в статических условиях путем выдержки частично погруженных в расплав стекла на глубину около 10 мм образцов в алундовых тиглях. В статическом режиме были испытаны выбранные огнеупорные материалы со всеми составами стекломасс. Испытания в динамических условиях проводили при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов, погруженных на глубину около 20 мм в расплав стекломассы в тигле. Частота вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи ЭП-500 (2,8 м/мин). В динамическом режиме были испытаны три образца (марок AZS-41, Бк-33 и AZCS-30B) в составе 2, содержащем оксид бора и макрокомпоненты в концентрациях, не превышающих регламентные ограничения, и которому соответствуют температурные условия, близкие к производственным.

При проведении статических испытаний определяли линейную скорость коррозии на уровне стекломассы (v_k , мм/сут) по формуле

$$v_k = (d_{cp} - d'_{cp}) \cdot 24/2\tau, \quad (1)$$

где d_{cp} — средняя толщина образца на уровне стекломассы до испытаний, мм; d'_{cp} — средняя

толщина образца на уровне стекломассы после испытаний, мм; τ — продолжительность испытаний, ч; 2 — коэффициент, учитывающий разьедание образца с двух сторон.

Величину объемной степени эрозии огнеупоров в динамических условиях (ΔV , об. %) определяли по изменению в процессе испытаний объема погруженной в расплав стекломассы части образца:

$$\Delta V = \frac{V - V'}{V} \cdot 100, \quad (2)$$

где V — объем погруженной части образца до испытаний, см³; V' — объем погруженной части образца после испытаний, см³;

$$V = a \cdot b \cdot h, \quad (3)$$

где a , b — стороны образца огнеупора прямоугольного сечения до испытаний, см; h — глубина погружения образца огнеупора в стекломассу, см;

$$V' = V - \frac{M_0 - M}{\rho_0}, \quad (4)$$

где M_0 — масса образца до испытаний, г; M — масса образца огнеупора после испытаний, г; ρ_0 — плотность образца огнеупора до испытаний, г/см³.

На основании полученных данных рассчитывали индексы относительной устойчивости материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макрофотографии с 10-кратным увеличением некоторых образцов, испытанных в течение 100 ч при статических условиях в составах 1–4, имеющих наибольшие коррозионные повреждения, показаны на рис. 1. Линейные скорости корро-

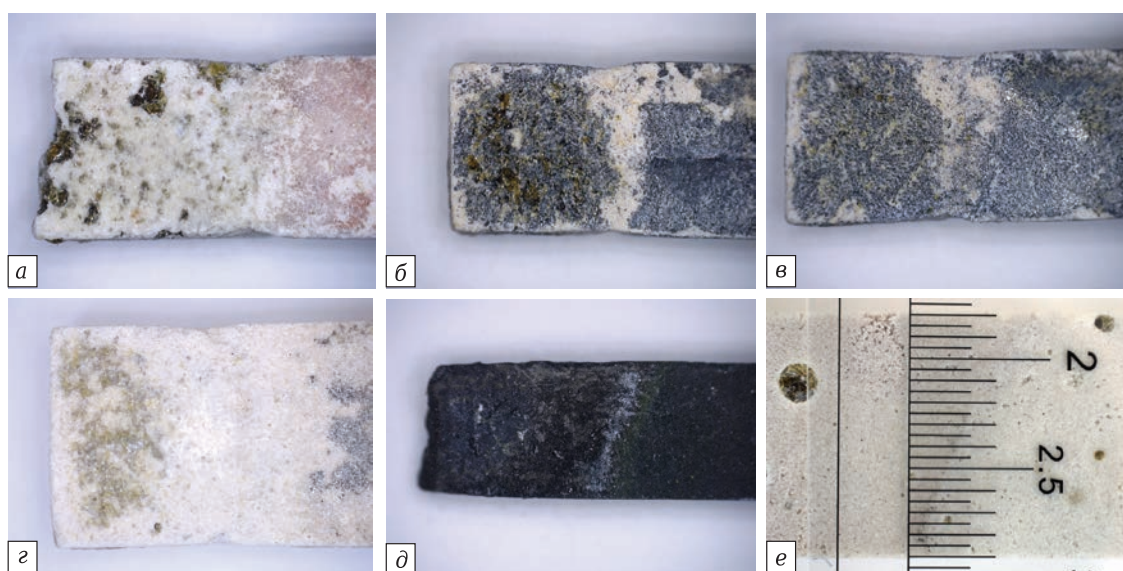


Рис. 1. Макрофотографии образцов огнеупоров после испытаний: а — Бк-33 в составе 2; б — AZS-36 в составе 4; в — AZS-41 в составе 4; г — AZS-33 в составе 2; д — AZCS-30B в составе 2; е — масштаб макрофотографий (цена деления линейки 0,5 мм)

зии, рассчитанные на основании средних толщин образца, измеренных до и после испытаний, для каждого материала, испытанного в статическом режиме в составах 1–4, а также индексы стеклоустойчивости относительно бакора-33 приведены в табл. 3. Для лучшего представления данные табл. 3 по линейной скорости коррозии показаны в виде гистограммы на рис. 2.

Из гистограммы (см. рис. 2) и табл. 3 видно, что наибольшую коррозионную устойчивость (скорость коррозии от 1,4 до 15,0 раза меньше, чем у Бк-33) проявил огнеупор AZCS-30B, наименьшую — огнеупор Бк-33. Зарубежные бадделеитокорундовые образцы заняли промежуточное положение по коррозионной стойкости и расположились в ряд в соответствии с содержа-

нием ZrO_2 . В целом в порядке возрастания средней линейной скорости коррозии исследованные материалы расположились в следующем ряду: $AZCS-30B < AZS-41 < AZS-36 < AZS-33 < Бк-33$. Таким образом, наибольшей коррозионной стойкостью обладают хромалюмоцирконовые огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 от 30 %.

Более высокую коррозию огнеупора в составе 1 можно объяснить повышенной рабочей температурой испытаний, в составе 4 — большим содержанием коррозионно-активных компонентов. Состав стекла 3 проявил меньшую коррозионную активность по сравнению с составом 4, что может быть обусловлено также разницей рабочих температур — 50 °С. В целом можно заключить, что повышение температуры испытаний при одинаковой вязкости расплавов и возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле увеличивают скорость коррозии огнеупорных материалов. Заметного влияния оксида бора на коррозионную активность стекол не обнаружено. Эрозионное разрушение образцов после динамических испытаний в составе 2 показано на рис. 3.

В табл. 4 приведены измеренные и расчетные показатели эрозии образцов, испытанных в динамических условиях. По данным эксперимента очевидно превосходство огнеупоров AZCS-30B и AZS-41 по сравнению с огнеупором Бк-33 по степени и линейной скорости эрозионного разрушения в динамических условиях, моделирующих движение расплава в печи типа ЭП-500. В порядке возрастания объемной степени эрозии исследованные в динамическом режиме материалы расположились в следующем ряду: $AZS-41 < AZCS-30B \ll Бк-33$, а в порядке воз-

Таблица 3. Сравнительная коррозионная устойчивость образцов огнеупоров по экспериментальным данным в статических условиях

Образец огнеупора марки	Средняя толщина, мм		Линейная скорость, мм/сут	Индекс относительной стеклоустой- чивости
	до испытаний	после испытаний		
Состав 1, температура 1100 °C				
Бк-33	9,7	8,2	0,18	1,0
AZS-33	12,9	12,0	0,11	1,7
AZS-36	10,5	9,8	0,08	2,1
AZS-41	11,4	11,3	0,01	15,0
AZCS-30B	7,1	7,0	0,01	15,0
Состав 2, температура 970 °C				
Бк-33	11,1	10,0	0,13	1,0
AZS-33	10,0	9,2	0,10	1,4
AZS-36	13,3	12,8	0,06	2,2
AZS-41	11,5	11,1	0,05	2,8
AZCS-30B	8,4	8,3	0,01	11,0
Состав 3, температура 875 °C				
Бк-33	10,1	9,4	0,08	1,0
AZS-33	11,6	11,2	0,05	1,8
AZS-36	12,3	11,9	0,05	1,8
AZS-41	11,2	10,8	0,05	1,8
AZCS-30B	7,8	7,3	0,06	1,4
Состав 4, температура 925 °C				
Бк-33	11,0	9,7	0,16	1,0
AZS-33	13,9	12,4	0,18	0,9
AZS-36	10,7	9,6	0,13	1,2
AZS-41	10,5	9,7	0,10	1,6
AZCS-30B	8,2	8,2	0,00	—

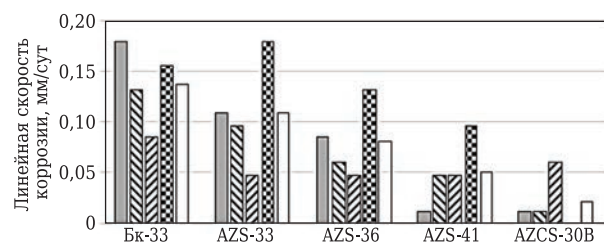


Рис. 2. Графическая интерпретация данных эксперимента по линейной скорости коррозии: ■ — состав 1, 1100 °С; ▨ — состав 2, 970 °С; ▩ — состав 3, 875 °С; ▪ — состав 4, 925 °С; □ — среднее значение



Рис. 3. Эрозия образцов огнеупоров Бк-33 (а), AZCS-30B (б) и AZS-41 (в), испытанных в динамических условиях в составе 2

Таблица 4. Сравнительная коррозионная и эрозионная устойчивость образцов огнеупоров в динамических условиях в составе 2 при температуре 970 °С

Показатели испытания	Образец огнеупора марки		
	Бк-33	AZCS-30B	AZS-41
Сечение образца до испытаний, см:			
a_0	0,99	0,83	1,07
b_0	0,90	0,83	0,90
Толщина образца после испытаний a , мм	8,5	7,5	9,8
Глубина погружения образца h , см	2,9	1,6	2,5
Масса образца, г:			
до испытаний M_0	19,79	11,18	28,97
после испытаний M	16,81	10,78	28,02
Плотность образца огнеупора до испытаний ρ_0 , г/см ³	3,59	3,45	4,01
Объемная степень эрозии огнеупора ΔV , об. %	32,1	10,3	9,8
Линейная скорость эрозии огнеупора v_s , мм/сут	0,168	0,096	0,108
Индекс относительной стеклоустойчивости:			
по ΔV	1	3,12	3,28
по v_s	1	1,75	1,56

растания линейной скорости коррозии — в ряду: AZCS-30B < AZS-41 << Бк-33. Результаты по эрозионному динамическому разрушению согласуются с данными по скорости статической коррозии, полученными в ходе предыдущего эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Наибольшую коррозионную устойчивость проявил образец огнеупора марки AZCS-30B, что позволяет рассматривать хромалюмоцирконовые огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 30 % и более в качестве перспективных для футеровки наиболее ответственных участков плавителей следующего поколения.

2. Огнеупоры марок AZS-33, AZS-36 и AZS-41 — аналоги отечественных бакоров — занимают

промежуточное положение по стеклоустойчивости и могут быть использованы для умеренно нагруженных участков печей.

3. Показано, что применение Бк-33, как наименее коррозионно-стойкого материала, нежелательно и возможно только для наименее ответственных элементов печей остекловывания.

4. Повышение температуры испытаний при одинаковой вязкости расплавов и возрастание концентраций оксидов серы, железа, хрома и никеля в стекле повышают скорость коррозии огнеупорных материалов.

Результаты проведенных испытаний могут иметь ценность при выборе материала футеровки при проектировании стекловаренных электропечей типа ЭП-500 с пролонгированным сроком службы, а также удаляемых и малогабаритных плавителей нового поколения.

Библиографический список

1. Токарев, В. Д. Анализ службы огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах / В. Д. Токарев, С. С. Игнатъев, О. Н. Попов // Стекло и керамика. — 2006. — № 5. — С. 19–22.
2. Станек, Я. Электрическая варка стекла / Я. Станек ; под ред. Ю. А. Гулюяна ; пер. с чешского Б. С. Андрияшина. — М. : Легкая индустрия, 1979. — 248 с.
3. Ремизов, М. Б. Концептуальные и технические решения по созданию на ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО / М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, М. В. Логунов [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. — 2014. — № 3. — С. 17–25.
4. Проспект фирмы Zhengzhou Yuandong Refractory Co., Ltd / Wulibao Industrial Zone, Dawei, Xinmi, Henan, China.
5. Ремизов, М. Б. Коррозионные испытания плавнелитых огнеупорных материалов в расплавах алюмо-

фосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 6. — С. 3–8.

6. Ремизов, М. Б. Исследование коррозионной устойчивости бадделеито-корундовых и хромалюмоцирконовых огнеупорных материалов отечественного и импортного производства в расплавах алюмоборфосфатных стекол / М. Б. Ремизов, А. А. Казадаев, П. В. Козлов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 4/5. — С. 3–7.

7. Попов, С. А. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах при высокотемпературной варке стекла : обзор / С. А. Попов. — М. : ВНИИЭСМ, 1974. ■

Получено 26.09.17

© М. Б. Ремизов, П. В. Козлов, А. А. Казадаев, В. П. Медведев, В. Л. Малинкович, 2018 г.

К. т. н. К. Г. Земляной¹ (✉), И. В. Кормина², к. т. н. И. А. Павлова¹

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

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

УДК 661.682.001.5

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Приведены результаты исследования различных типов микрокремнезема отечественного и импортного производства, определены его физико-химические и технологические свойства, установлены особенности структуры. Сделаны предположения о влиянии свойств и структуры микрокремнезема на реологические свойства бетонных смесей с его использованием.

Ключевые слова: микрокремнезем, зерновое распределение, рентгенограмма, дериватограмма, рамановская спектроскопия.

В настоящее время низкоцементные огнеупорные бетоны получили широкое применение при изготовлении футеровки тепловых агрегатов и формовании бетонных изделий благодаря ряду преимуществ: легкости применения, возможности получения отливок сложной формы, энергоэффективности и хорошим физико-механическим характеристикам. В производстве бетонов важное значение имеют такие параметры, как суммарный гранулометрический состав, форма частиц, качество и тип сырья, особенно тонких фракций, а также добавки (дефлюклянты, диспергаторы, ускорители) и гидравлические связи — цементы. Одной из добавок, обеспечивающих улучшение реологических и физико-керамических свойств низкоцементных огнеупорных бетонов, является микрокремнезем [1]. В настоящее время в огнеупорных низкоцементных бетонах применяют микрокремнезем и комплексные добавки на его основе производства фирмы Elkem [2]. В России имеются производства, в которых микрокремнезем образуется при охлаждении и фильтровании печных газов в производстве металлического кремния, феррокремния и других кремниевых сплавов в электродуговых печах [3, 4]. Собранный из систем газоочистки микрокремнезем широко используется в производстве строительных материалов [5–7], вяжущих [8–10], модификаторов для строительных бетонов [11–13]. Известны попытки использовать отечественный микрокремнезем вместо импортного в огнеупорных низкоцементных бетонах [14–16], но широкого применения этот метод не получил. В настоящей работе ис-

следованы составы и свойства отечественного и импортного микрокремнезема в качестве основы модифицирующих добавок для низкоцементных огнеупорных бетонов.

Для исследования был использован микрокремнезем марок МК-85 и МКУ-85 предприятия Кузнецкие ферросплавы (КФ), МК-85 производства ЧЭМК, аморфный кремнезем (АК), полученный в процессе переработки отходов асбестового производства; в качестве образцов сравнения принят микрокремнезем марки FS-69 производства компании Fu zhou wan jia he chu kou mao yi you gong si, КНР, и марки U 971 производства компании Elkem Silicon Materials, Норвегия. Химический состав микрокремнезема определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США, зерновой состав — на лазерном седиментографе SALD-2201 (WingSALD II: Version 3.0.0) фирмы Shimadzu Co., Ltd, Япония. Фазовый состав исследовали на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α-излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, 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 банка данных JSPDS. Для полуколичественной оценки содержания фаз использовали корундовое число RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [17]. Изменение фазового состава при нагревании определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2. Форму, размеры и химический состав зерен исследовали методом ретровой электронной микроскопии на микроскопе



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

JSM 6390-LA фирмы JEOL, условия съемки 15 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм.

Структуру Si–O-связей в исследуемых материалах исследовали методом комбинационного рассеяния света на рамановском микроскопеспектрометре U 1000 фирмы Renishaw, Англия, под микроскопом Leica DML, оборудованным notch-фильтром и CCD-камерой. В качестве источника света использовали твердотельный лазер модели LCM-S-11 мощностью 40 мВт (50 % мощности) с длиной волны 532 нм, объектив микроскопа $\times 50$, диапазон съемки 50–4000 см^{-1} , спектральное раз-

решение 2 см^{-1} , размер лазерного пучка 1 мкм, длительность экспозиции 40 с. Химический состав исследуемого микрокремнезема приведен в табл. 1, зерновой состав представлен на рис. 1 и в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что отечественный товарный микрокремнезем содержит большее количество примесей и пропорционально меньшее количество SiO_2 , чем импортный. Экспериментальный АК также содержит большое количество примесей, которые могут быть удалены дополнительной очисткой в процессе получения до содержания SiO_2 не менее 98 мас. %. Из рис. 1 и

Таблица 1. Химический состав исследуемого микрокремнезема, мас. %

Компонент	АК	МК-85 (КФ)	МКУ-85 (КФ)	МК-85 (ЧЭМК)	FS-69 (КНР)	U 971 (Elkem)
Al_2O_3	0,08	0,43	0,42	0,12	0,20	0,24
CaO	1,44	0,28	0,27	0,11	0,05	0,29
Fe_2O_3	1,30	1,19	1,20	0,41	0,04	0,06
K_2O	<0,10	2,95	2,92	1,63	0,41	0,28
MgO	1,27	1,31	1,34	1,20	0,08	0,13
Mn_2O_3	0,10	0,27	0,26	0,18	0,01	0,01
Na_2O	0,04	1,22	1,21	1,09	0,08	0,20
SO_3	<0,90	<0,90	<0,80	<0,90	<0,90	<0,90
SiO_2	92,79	90,71	90,80	94,09	97,74	98,37
C	<0,10	0,82	0,87	0,93	0,81	0,65

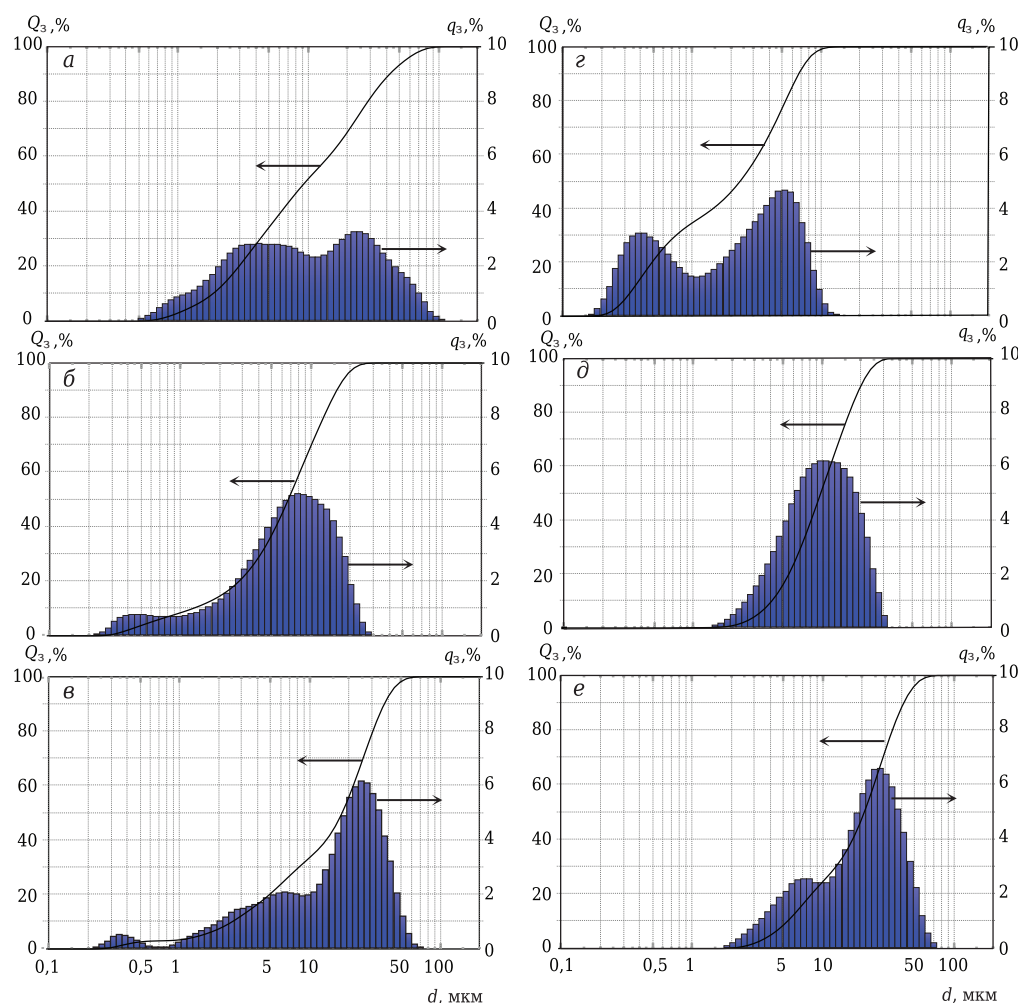


Рис. 1. Кривые зернового распределения (частные остатки Q_3 и интегральные проходы q_3) микрокремнезема: а — аморфного (АК); б — МК-85 (КФ); в — МКУ-85 (КФ); г — МК-85 (ЧЭМК); д — FS-69 (КНР); е — U 971 (Elkem)

Таблица 2. Показатели зернового распределения исследуемого микрокремнезема

Показатели	АК	МК-85 (КФ)	МКУ-85 (КФ)	МК-85 (ЧЭМК)	FS-69 (КНР)	U 971 (Elkem)
Удельная поверхность, м ² /г	28,5	39,3	15,0	112,0	27,0	12,8
Размер зерна, мкм:						
максимальный	101,2	29,0	66,7	12,6	35,7	82,1
минимальный	0,5	0,2	0,2	0,2	0,6	1,6
средний	9,2	6,6	17,4	2,3	9,7	20,5
Доля частиц, %, размерами, мкм:						
<5	34	37	20	77	16	9
5–20	37	61	40	23	77	43
>20	29	2	40	–	7	48
Доля поверхности, %, занимаемой частицами размерами, мкм:						
<5	80	75	66	92	50	45
5–20	17,0	24,6	26,0	8,0	48,0	43,0
>20	3,0	0,4	7,0	–	2,0	2,0
Распределение частиц по размерам, мкм:						
мода 1	4,5	7,8	6,5	0,41	11,3	7,5
мода 2	25,0	–	22,5	5,3	–	28,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,25	0,16	0,28	0,18	0,60	0,41

табл. 2 видно, что микрокремнезем FS-69 имеет мономодальное зерновое распределение, а все остальные — бимодальное. Минимальный размер зерен и, соответственно, максимальную удельную поверхность имеет микрокремнезем МК-85 (ЧЭМК). Следует отметить, что в отечественном микрокремнеземе доля частиц фракции мельче 5 мкм существенно больше, чем в импортном, — 20–77 и 9–16 % соответственно. Соответственно, и доля удельной поверхности, приходящейся на частицы размерами менее 5 мкм, существенно выше — 66–92 и 45–50 % соответственно. В импортном микрокремнеземе частицы равномерно распределены между фракциями мельче 5 и 5–20 мкм; среди отечественных порошков к такому распределению частиц приближается уплотненный микрокремнезем МКУ-85.

Фазовый состав исследуемого микрокремнезема приведен в табл. 3. Видно, что основной фазой в исследуемом микрокремнеземе является аморфная фаза (до 92–98 мас. %). В отечественном микрокремнеземе в качестве примесей присутствуют в основном силикаты магния, по-видимому образовавшиеся при конденсации испарившихся при плавке феррохрома примесей в хромитовой руде — серпентинитов, дунитов и т. п. В аморфном кремнеземе, полученном из серпентинита методом гидрометаллургии, вся

кристаллическая фаза состоит из энстатита. В пирогенном микрокремнеземе присутствуют также слабозакристаллизованные модификации SiO₂ — кварц и кристобалит. В импортном микрокремнеземе примеси силикатов магния не обнаруживаются, что может указывать на другой характер сырья для их получения.

Результаты исследований поведения микрокремнезема при нагревании показаны на рис. 2, из которого видно:

- промышленный микрокремнезем, как отечественный, так и импортный, имеет примерно одинаковую конечную температуру плавления — примерно 1330–1340 °С при температуре начала плавления отечественных примерно 1170–1230 °С и импортных примерно 1260–1300 °С. По-видимому, это объясняется меньшим содержанием примесей в импортном микрокремнеземе;
- отечественный промышленный микрокремнезем имеет примерно одинаковую температуру начала окисления углеродистой составляющей — 425–441 °С (начало потери массы 405–427 °С), тогда как в импортных материалах характер окисления различается: у FS-69 оно начинается при 545 °С, у U 971 при 200,3 °С. При этом в микрокремнеземе FS-69 потери массы начинаются от 570 °С, а в U 971 четко выраженного начала потерь массы нет; она равномерно

Таблица 3. Фазовый состав исследуемого микрокремнезема, мас. %*

Фаза	АК	МК-85 (КФ)	МКУ-85 (КФ)	МК-85 (ЧЭМК)	FS-69 (КНР)	U 971 (Elkem)
Стеклофаза	92–98	92–98	92–98	92–98	95–98	92–98
Силикаты магния:						
энстатит Mg ₂ Si ₂ O ₆	2–5	–	0,5–2,0	0,5–1,0	–	–
антигорит Mg ₆ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	1–3	–	–	2–5	–	–
пироксены (Mg _{1–n} Fe _n) ₂ Si ₂ O ₆	–	5–8	3–5	–	–	–
Оксид кремния:						
кристобалит	–	–	0,5–2,0	0,5–1,0	–	2–4
кварц	1–3	0,5–2,0	–	1–3	–	–
Карбид кремния	–	–	–	–	2–5	0,5–2,0

* Полуколичественная оценка по корундовому числу (RIR-метод).

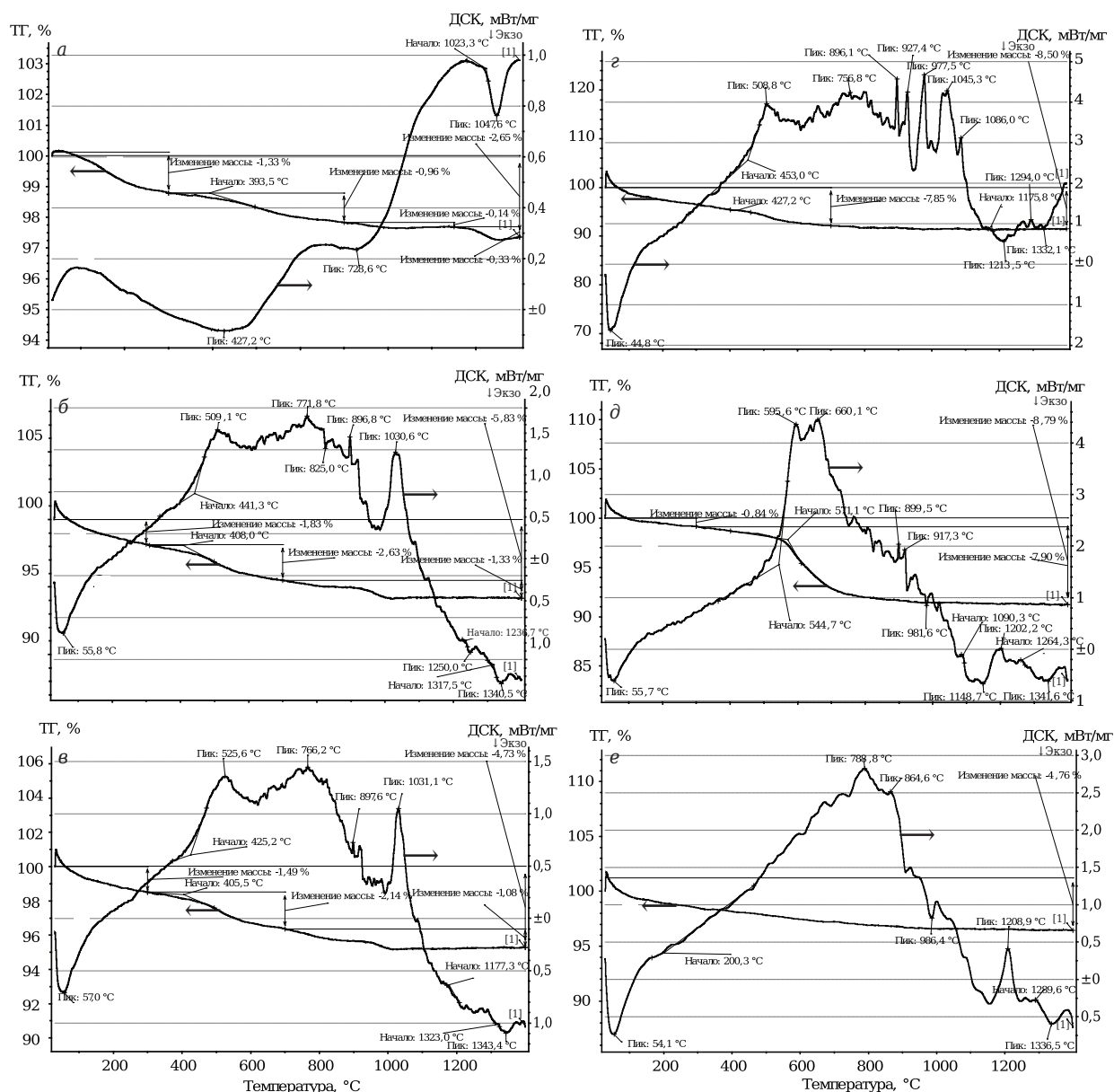


Рис. 2. Дериватограммы микрокремнезема: а — АК; б — МК-85 (КФ); в — МКУ-85 (КФ); г — МК-85 (ЧЭМК); д — FS-69 (КНР); е — U 971 (Elkem)

уменьшается начиная от 53 °С (с потерей физически связанной воды). Кроме того, потери массы во всех исследуемых материалах происходят в 2 этапа: в интервалах 100–400 и 500–700 °С, кроме микрокремнезема U 971, у которого потери массы равномерно происходят в интервале 50–1000 °С. Такое поведение материала связано со структурой (размером и степенью совершенства частиц) и/или видом составляющей, теряющей массу при нагревании. Это можно объяснить разными источниками сырья, разными процессами получения основной массы микрокремнезема и материалов фирмы Elkem;

– в отечественном микрокремнеземе присутствуют эндотермические эффекты при 825 °С и экзотермические эффекты при 897 и 1260–1297 °С, которые указывают на присут-

ствие в материале пироксенов (силикатов / гидросиликатов магния и железа);

– в импортном микрокремнеземе присутствуют эндотермические эффекты при 898–927 и 980–1000 °С, указывающие на присутствие SiC или полупродуктов карбидизации кремнезема;

– во всех исследуемых материалах имеются эндотермический эффект примерно при 510 °С и экзотермический эффект примерно при 1030 °С, связанные соответственно с полиморфным превращением кристобалита и кристаллизацией стеклофазы в кристобалит.

МИКРОСТРУКТУРА ЧАСТИЦ ИССЛЕДУЕМОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Вид и состояние зерен аморфного микрокремнезема АК показаны на рис. 3. Материал

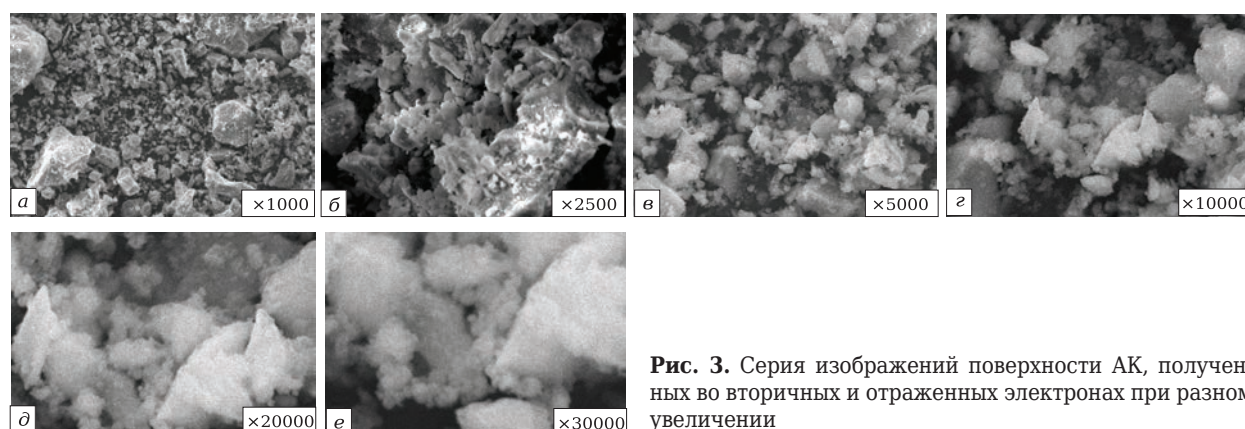


Рис. 3. Серия изображений поверхности АК, полученных во вторичных и отраженных электронах при разном увеличении

представлен зернами — конгломератами размерами от 5 до 70 мкм, состоящими из частиц размерами от 0,2 до 5 мкм. Частицы имеют

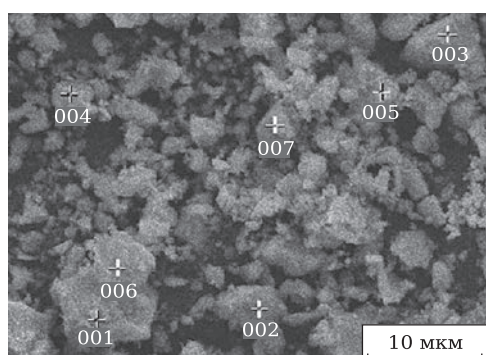


Рис. 4. Точки микроанализа зерен АК

Таблица 4. Химический состав АК

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в точке						
	001	002	003	004	005	006	007
O	23,85	19,97	15,94	31,61	24,45	12,37	14,86
Si	63,55	57,48	68,07	42,58	56,92	43,47	58,10
Na	—	0,59	—	0,61	—	—	—
Ca	0,93	1,36	0,60	0,53	0,48	0,82	0,84
Al	0,66	—	0,72	0,99	0,66	2,20	4,23
Mg	11,01	9,72	13,01	18,75	11,21	6,22	9,39
S	—	—	0,79	0,82	2,04	17,62	1,28
K	—	0,77	0,87	1,45	2,58	—	2,21
Fe	—	10,10	—	2,66	1,66	7,28	9,09

обломочную неправильную форму с выраженными гранями и углами. Результаты рентгеновского микроанализа химического состава частиц АК показаны на рис. 4 и приведены в табл. 4. Основными примесями в АК являются оксиды алюминия и магния, распределенные равномерно с оксидом кремния. Примеси оксидов серы, кальция, железа и щелочных металлов локализованы в отдельных зернах, причем распределения оксидов кальция и щелочных металлов несколько коррелируют друг с другом, в то время как распределения оксидов железа и серы не связаны ни с одним из вышеперассмотренных элементов.

Вид и состояние зерен микрокремнезема МК-85 (КФ) показаны на рис. 5. Материал представлен отдельными округлыми и заovalенными разобщенными частицами размерами от 0,1–0,2 до 1–2 мкм. Результаты рентгеновского микроанализа химического состава частиц МК-85 (КФ) показаны на рис. 6 и приведены в табл. 5. Вид и состояние зерен микрокремнезема МК-85 (ЧЭМК) показаны на рис. 7. Материал представлен отдельными округлыми разобщенными частицами размерами от 0,05 до 1 мкм. Результаты рентгеновского микроанализа химического состава частиц МК-85 (ЧЭМК) показаны на рис. 8 и приведены в табл. 6. Видно, что основными примесями в микрокремнеземе

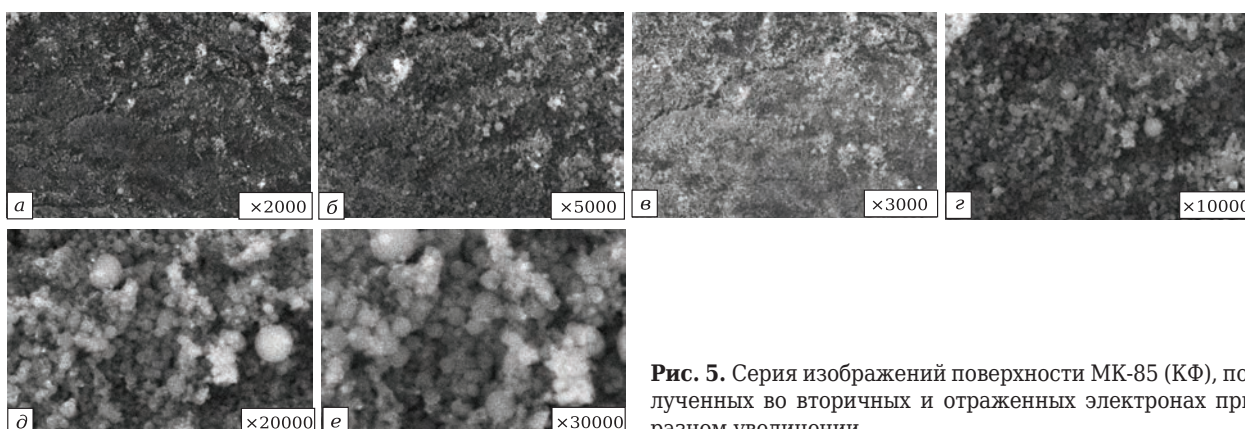


Рис. 5. Серия изображений поверхности МК-85 (КФ), полученных во вторичных и отраженных электронах при разном увеличении

отечественного производства являются оксиды алюминия, магния и щелочных металлов, которые распределены равномерно по объему частиц. Следует отметить довольно большое содержание примесей (5–6 мас. %) и их равномерное распределение по объему материала. Примерно одинаковый состав и содержание примесей указывают на одинаковое сырье и схожесть процессов, при которых получается микрокремнезем.

Вид и состояние зерен микрокремнезема FS-69 показаны на рис. 9. Материал представлен отдельными и агломерированными округлыми частицами размерами от 0,2 до 15 мкм. Результаты рентгеновского микроанализа химического состава частиц FS-69 показаны на рис. 10 и приведены в табл. 7. Вид и состояние зерен микрокремнезема U 971 показаны на рис. 11. Материал представлен отдельными и агломерированными округлыми частицами размерами от 0,1 до 20 мкм. Результаты рентгеновского микроанализа химического состава

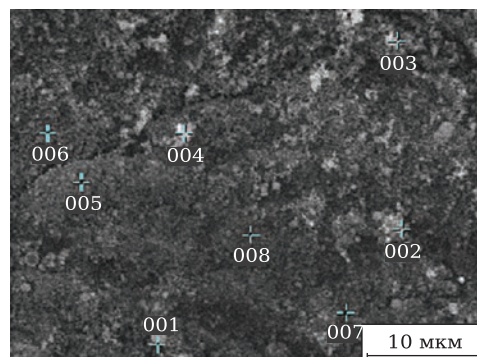


Рис. 6. Точки микроанализа зерен МК-85 (КФ)

Таблица 5. Химический состав МК-85 (КФ)

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в точке							
	001	002	003	004	005	006	007	008
O	33,2	40,67	39,67	38,41	40,01	39,93	43,60	34,90
Si	58,4	52,54	53,94	54,56	53,85	52,74	51,28	55,79
Na	—	—	0,85	—	—	0,74	—	0,71
Al	1,65	0,59	1,41	1,445	1,09	1,10	1,29	1,24
Mg	0,95	1,06	0,60	0,87	1,28	0,91	0,43	1,26
K	5,80	5,13	3,52	4,70	3,76	4,58	3,40	6,12

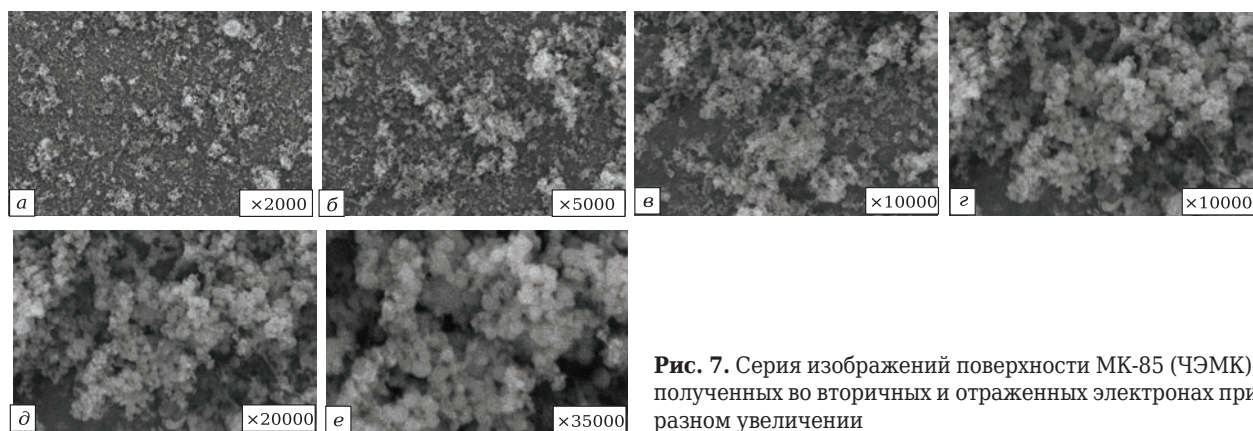


Рис. 7. Серия изображений поверхности МК-85 (ЧЭМК), полученных во вторичных и отраженных электронах при разном увеличении

частиц U 971 показаны на рис. 12 и приведены в табл. 8.

Из рис. 9–12 и табл. 7 и 8 видно, что импортный микрокремнезем отличается существенно меньшим содержанием примесных оксидов: в FS-69 в качестве примеси встречаются только атомы алюминия в количестве до 4 ат. %, а в U 971 примесей практически нет. Различаются также форма и размеры частиц: в импортных материалах частицы имеют меньшие размеры, округлую или заovalенную форму и собраны в рыхлые агломераты шарообразной формы.

Следует отметить, что в АК отношение Si/O (для SiO₂ стехиометрическое соотношение равно 0,887, для SiO — 1,75) равно 3,07; у отечественного микрокремнезема и импортного FS-69 оно колеблется в интервале 1,44–1,95, а у микрокремнезема U 971 оно существенно выше и составляет 2,46. Это говорит о близости к равновесному состоянию (стехиометрии) МК-85 и FS-69 и

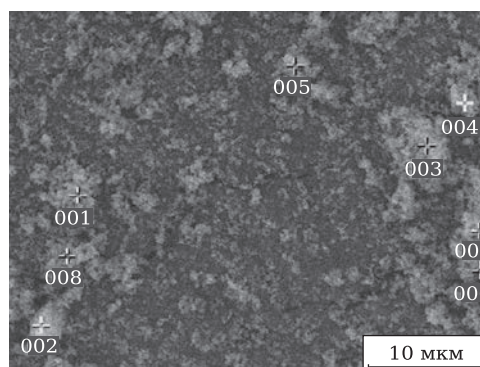


Рис. 8. Точки микроанализа зерен МК-85 (ЧЭМК)

Таблица 6. Химический состав МК-85 (ЧЭМК)

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в точке							
	001	002	003	004	005	006	007	008
O	38,39	28,95	37,81	32,98	26,41	32,51	34,81	30,06
Si	55,68	63,94	57,04	61,24	70,28	61,03	59,39	65,96
Na	—	0,82	—	—	—	0,97	1,04	0,69
Al	0,89	2,02	1,32	1,05	1,42	0,79	1,08	0,78
Mg	1,46	0,94	0,92	1,32	0,92	0,90	0,96	0,64
K	3,58	3,33	2,90	3,42	0,97	3,81	2,72	1,88

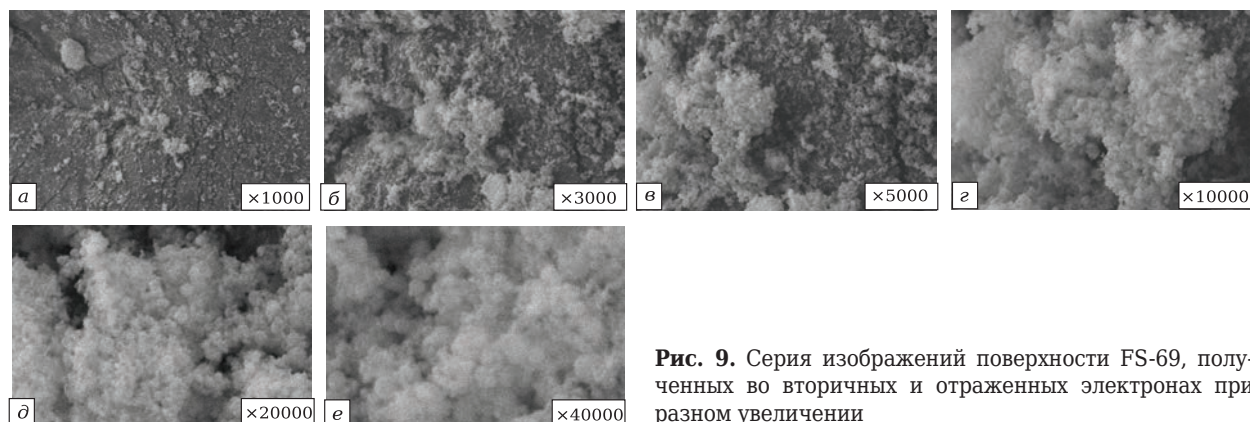


Рис. 9. Серия изображений поверхности FS-69, полученных во вторичных и отраженных электронах при разном увеличении

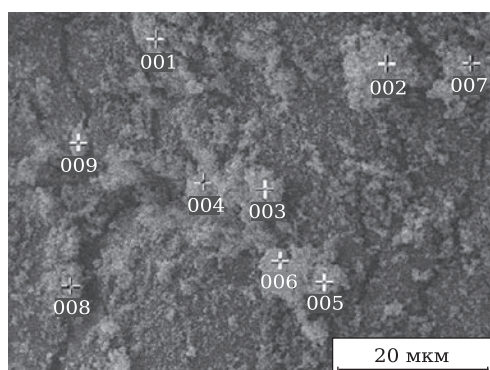


Рис. 10. Точки микроанализа зерен FS-69

Таблица 7. Химический состав FS-69

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в точке								
	001	002	003	004	005	006	007	008	009
O	27,49	38,11	32,33	32,12	36,21	33,77	35,60	33,39	22,54
Si	71,34	60,90	66,82	66,79	62,67	65,04	63,17	65,55	73,49
Al	1,16	1,00	0,85	1,09	1,13	1,19	1,23	1,06	3,97

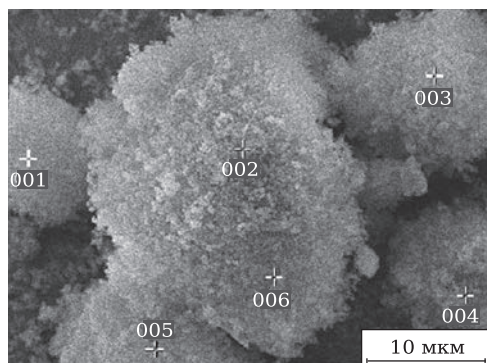


Рис. 12. Точки микроанализа зерен U 971

Таблица 8. Химический состав U 971

Элемент	Содержание элемента, мас. %, в точке					
	001	002	003	004	005	006
O	34,26	35,42	37,75	24,15	27,61	29,97
Si	65,74	64,58	62,25	75,85	72,39	70,03

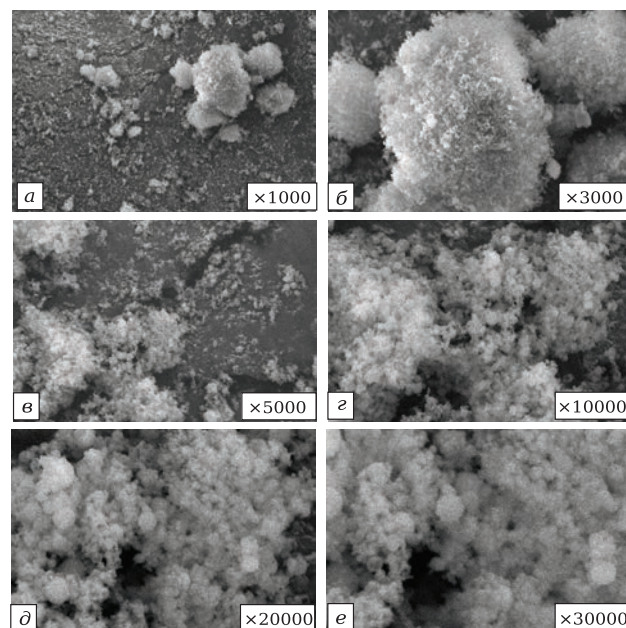


Рис. 11. Серия изображений поверхности U 971, полученных во вторичных и отраженных электронах при разном увеличении

большей степени нестехиометрии (недостатка) по кислороду у АК и U 971, что может быть вызвано либо анионными вакансиями в кристаллической структуре этих материалов, либо присутствием бескислородных (например, карбидных) фаз. Недостаток кислорода в структуре должен способствовать высокой химической активности материалов.

Для определения вида Si–O-связей в микрокремнеземе исследовали ИК-спектры образцов АК, МК-85 (ЧЭМК), МК-85 (КФ) и U 961. Результаты исследований показаны на рис. 13. Микрокремнезем МК-85 обоих производителей представлен хорошо закристаллизованным SiO₂ (эффекты в области 200–980 см⁻¹) и углеродом с аморфизированной структурой (эффекты в области 1050–2000 см⁻¹). Аморфный кремнезем АК и микрокремнезем U 971 имеют сильно аморф-

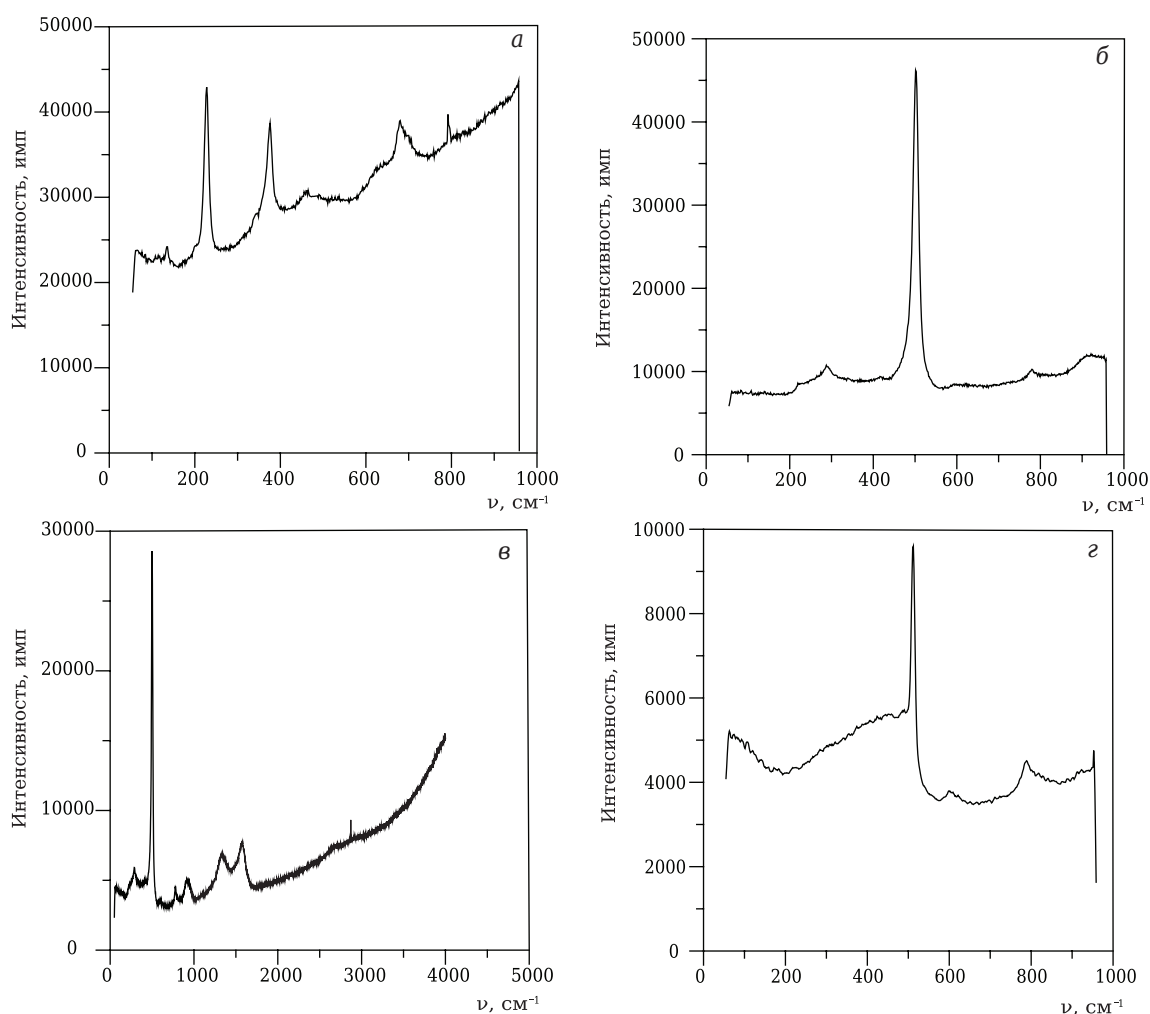


Рис. 13. Рамановские спектры АК (а), МК-85 (КФ) (б), МК-85 (ЧЭМК) (в), U 971 (г)

ную структуру (повышенный уровень фона). При этом АК представлен слабо аморфизированным SiO_2 (эффекты в области $200\text{--}980\text{ см}^{-1}$ с основным эффектом при $490\text{--}500\text{ см}^{-1}$), а U 971 — металлическим кремнием (эффект $510\text{--}515\text{ см}^{-1}$) и сильно аморфизированным кремнеземом (эффекты 600 и 800 см^{-1}). Эффектов, соответствующих оксиду SiO, ни в одном исследуемом материале не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические свойства отечественного и импортного микрокремнезема: МК-85 и МКУ-85 предприятия «Кузнецкие ферросплавы», МК-85 производства ЧЭМК, аморфный кремнезем (АК), полученный в процессе переработки отходов асбестового производства, FS-69 (КНР) и U 971 (Elkem).

Установлено, что:

- по химическому составу отечественные материалы сильно отличаются от импортных существенно большим количеством примесей (оксидов железа и алюминия, щелочных и щелочно-

земельных металлов). При этом отечественный микрокремнезем также существенно различается — материалы предприятия «Кузнецкие ферросплавы» содержат в 2 раза большее количество оксидов железа и щелочных металлов;

- по зерновому составу микрокремнезем FS-69 имеет мономодальное распределение зерен, все остальные — бимодальное. Минимальный размер зерен и, соответственно, максимальную удельную поверхность имеет МК-85 производства ЧЭМК. В отечественном микрокремнеземе доля частиц размерами менее 5 мкм существенно больше, чем в материалах импортного производства, — $20\text{--}77$ и $9\text{--}16\%$ соответственно. В импортных материалах частицы равномерно распределены между фракциями мельче 5 и $5\text{--}20\text{ мкм}$, среди отечественных порошков к такому распределению частиц приближается уплотненный микрокремнезем МКУ-85 предприятия «Кузнецкие ферросплавы»;

- по фазовому составу все исследуемые микрокремнеземы похожи: основной фазой в них является аморфная фаза на основе SiO_2 (до $92\text{--}98\text{ мас. \%}$). В отечественном микрокремнеземе в

качестве примесей присутствуют в основном фазы на основе силикатов магния. В пирогенном микрокремнеземе присутствуют также слабоза-кристаллизованные модификации SiO_2 — кварц и кристобалит. В импортном микрокремнеземе примесей на основе силикатов магния нет, но присутствуют фазы на основе кремния с существенным недостатком кислорода — плохо за-кристаллизованные карбидные или оксикарбидные, металлические или металлизированные;

– в импортных материалах частицы имеют меньшие размеры, округлую или заovalенную форму и собраны в рыхлые агломераты шаро-образной формы. В отечественном микрокремнеземе частицы диспергированы и имеют более угловатую, обломочную форму;

– отношение Si/O в аморфном кремнеземе равно 3,07; у отечественных материалов и у импортного FS-69 оно колеблется в интервале

1,44–1,95, у U 971 это отношение существенно выше и составляет 2,46. Это указывает на близость к равновесному состоянию (стехиометрии) микрокремнезема МК-85 и FS-69 и большую степень нестехиометрии (недостатка) по кислороду у микрокремнезема АК и U 971, что должно обуславливать их более высокую химическую активность;

– рамановская спектроскопия подтверждает более аморфный характер материалов АК и U 971, наличие металлической фазы в U 971, а также отсутствие во всех исследованных материалах фазы SiO .

Различные химический, гранулометрический и фазовый составы исследуемого микрокремнезема будут обуславливать их разные технологические свойства, а присутствие в МК-85 обоих производителей углерода — их меньшую гидрофильность.

Библиографический список

1. **Мире, Б.** Изучение затвердевания и механических свойств огнеупорных бетонов на основе микрокремнеземистой гелевой связки с различными цементами / Б. Мире // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 61–64.
2. Официальный сайт Elkem AS [Электронный ресурс]: Материалы для огнеупорной промышленности / Oslo, Norway: — 2017. Режим доступа : URL: <https://www.elkem.com/silicon-materials/refractories>.
3. **Аникин, А. Е.** Техногенный микрокремнезем: основные характеристики и свойства, получение, металлургическое опробование и применение / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднев, О. А. Полях // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. — 2014. — № 33. — С. 90–103.
4. **Максимова, А. А.** Влияние различных природных и технологических факторов на улучшение потребительских свойств товарного микрокремнезема / А. А. Максимова, К. А. Коренная, А. Ю. Пронякин [и др.] // Металлургия: технологии, инновации, качество : сб. науч. тр. XIX Междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия: технологии, инновация, качество» («Металлургия-2015»), 15–16 декабря 2015 г., Новокузнецк, 2015. — С. 141–146.
5. **Федоркин, С. И.** Влияние микрокремнезема на свойства и структуру прессованных материалов на основе мелкодисперсных отходов горных пород / С. И. Федоркин, Е. С. Макарова, И. И. Елькина // Строительство и техногенная безопасность. — 2012. — № 42. — С. 47–51.
6. **Селяев, В. П.** Теплоизоляционные свойства материалов на основе тонкодисперсных минеральных порошков / В. П. Селяев, А. К. Осипов, В. А. Неверов [и др.] // Строительные материалы. — 2013. — № 1. — С. 61–63.
7. **Горностаева, Е. Ю.** Древесно-цементные композиции с модифицированной структурой на макро-, микро- и наноуровнях / Е. Ю. Горностаева, И. А. Лас-

ман, Е. А. Федоренко, Е. В. Камоза // Строительные материалы. — 2015. — № 11. — С. 13–16.

8. **Бабков, В. В.** Аморфный кремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня / В. В. Бабков, А. И. Габитов, Р. Р. Сахибгареев // Башкирский химический журнал. — 2010. — № 3. — С. 206–210.

9. **Закуражнов, М. С.** Эффективное модифицирование систем твердения цементного камня с использованием активированного микрокремнезема / М. С. Закуражнов, О. В. Артамонова, Е. И. Шмитько // Вестник гражданских инженеров. — 2015. — № 5 (52). — С. 126–132.

10. **Шевченко, В. А.** Бесцементное вяжущее из зольно-кремнеземистых композиций / В. А. Шевченко, Н. А. Артемьева, Л. А. Иванова [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1. — С. 280–282.

11. **Шулдяков, К. В.** Влияние добавки «микрокремнезем – поликарбоксилатный суперпластификатор» на гидратацию цемента, структуру и свойства цементного камня / К. В. Шулдяков, Л. Я. Крамар, Б. Я. Трофимов, Н. А. Мамаев // Цемент и его применение. — 2013. — № 2. — С. 114–118.

12. **Репина, И. И.** Дисперсные добавки для строительных материалов на основе минеральных вяжущих / И. И. Репина, Е. А. Карпова, А. Д. Игнатьева // Вестник науки и образования Северо-Запада России. — 2015. — Т. 1, № 3. — С. 20–25.

13. **Фомина, Н. Н.** Исследование влияния комплексной добавки суперпластификатора и микрокремнезема на свойства цементных композитов / Н. Н. Фомина, И. С. Алексеенко, Д. С. Царапкин // Техническое регулирование в транспортном строительстве. — 2016. — № 1 (15). — С. 54–59.

14. **Онасенко, Ю. А.** Высокотемпературные процессы фазообразования в системе «Цемент «Gorkal-70» – микрокремнезем» / Ю. А. Онасенко, В. В. Песчанская // Технологический аудит и резервы производства. — 2013. — Том 1, № 2 (9). — С. 25–28.

15. **Страхов, В. И.** Об изменении фазового состава матриц огнеупорных бетонов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при термическом воздействии / В. И. Страхов, В. В. Коржиков, Е. А. Павлова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 8. — С. 3–7.

16. **Страхов, В. И.** Фазовые преобразования и свойства материалов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температурном и химическом воздействии / В. И. Страхов, Е. А. Павлова, Л. И. Михайлова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 12–18.

17. **Hubbard, C. R.** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 09.06.17

© К. Г. Земляной, И. В. Кормина,
И. А. Павлова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

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

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

ДОЗИРОВАНИЕ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведено сравнение способов весового и объемного дозирования, определены некоторые преимущества объемного дозирования над весовым. Рассмотрены способы повышения точности объемного дозирования на примере дозатора пресса полусухого прессования и качества аспирации на примере дозатора с пневмокомпенсатором.

Ключевые слова: объемный дозатор, весовой дозатор, пресс полусухого прессования, аспирация, пневмокомпенсатор.

Считается, что весовое дозирование сыпучих материалов значительно точнее, чем объемное [1]. В технической литературе указана точность весового дозирования 2–5 %, точность объемного дозирования 5–10 % [2]. При этом оценка точности определяется путем взвешивания отмеренных порций материала. Однако такой способ определения точности дозирования не учитывает изменение массы материала во времени. Так, известно, что сыпучие материалы обладают адсорбционными свойствами и способны поглощать пары воды и другие газы из воздуха. При этом меняется масса материала, а объем его зачастую остается прежним. Поглощение влаги цементом, например, не только увеличивает его влажность и массу, но и приводит к его гидратации, что снижает марочность. Активные порошкообразные сорбенты могут увеличить массу с течением времени в 1,5–2,0 раза.

В этой связи утверждение, что способ весового дозирования является более точным по отношению к отдельным материалам, считаем не совсем корректным. Требования некоторых технологов обеспечить именно весовое дозирование сыпучих материалов выглядит необоснованным. В процессах приготовления массы точность дозирования в пределах ± 10 % многих добавок никак не влияет на качество изделий и лишь в технически обоснованных случаях требуется высокая точность дозирования.

Как показывает наша практика, при объемном дозировании можно получить точность в пределах ± 2 %, если учитывать способ подачи материала, его агрегатное состояние и

наличие механического воздействия — удара, вибрации и т. д., способа удаления воздуха. Такой подход использован при проектировании дозатора пресса для полусухого прессования изделий, когда необходима высокая точность дозирования. В существующих конструкциях в погоне за производительностью увеличивают количество одновременно прессуемых изделий, но не учитывают способ распределения материала в пресс-формах, который в процессе сегрегации в бункере имеет далеко не равномерное агрегатное состояние: по краям

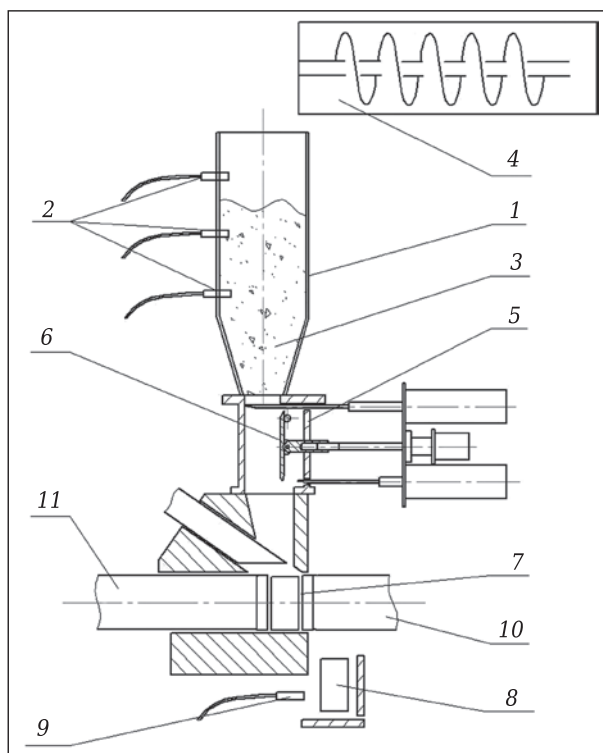


Рис. 1. Схема камеры прессования с дозатором и бункером: 10 — затвор; 11 — прессующий ползун; остальные обозначения — в тексте



И. Ф. Шлегель

E-mail: Shestakova@inta.ru

пресс-формы собираются крупные частицы, в середине — мелкий порошок. Поэтому, даже применяя различные способы усреднения крупности частиц, невозможно добиться одинаковой дозировки многоместных пресс-форм. При одинаковом ходе пуансонов это приводит к различной степени пропрессовки изделия. В результате одни изделия получают перепрессованными, другие — рыхлыми, с небольшой прочностью.

Институтом ИНТА-СТРОЙ разработана серия одноручьевых горизонтальных прессов, в которых большое внимание уделено системе объемного дозирования (рис. 1). Все элементы пресса работают в автоматическом режиме. Точность дозирования обеспечивается постоянством «подпора» материала. На бункере 1 пресса установлены три емкостных датчика 2, которые отслеживают наличие дозируемого материала 3. Контроллер обрабатывает информацию с емкостных датчиков 2 и управляет скоростью шнекового конвейера 4. Таким образом, высота столба в бункере изменяется в небольших пределах, чем обеспечивается постоянство давления при заполнении дозатора. В процессе прессования объемный дозатор отмеряет порцию пресс-порошка 5. Регулировочная стенка дозатора 6 соединена с помощью резьбы с приводом от шагового двигателя и способна изменять объем камеры дозатора с большой дискретностью до 0,1 % объема. Далее отмеренная порция попадает в камеру прессования 7, в которой формируется кирпич-сырец 8. После удаления кирпича-сырца из камеры прессования измеряется его толщина лазерным датчиком расстояния 9 с точностью 0,1 мм, контроллер обрабатывает пять последних измерений, находит среднее и сравнивает его с заданной величиной, после чего вносит корректировку в объем дозатора для получения требуемой толщины сырца. Сортировщик производит отбраковку кирпичей, не укладывающихся в заданный интервал размеров. Горизонтальный пресс ШЛ-405 (рис. 2), установленный на опытном кирпичном заводе института, эксплуатируется с 2010 г. При работе на сырье различных месторождений марка получаемого кирпича получается различной, но не опускается ниже 500, а на некоторой глине достигает 900 кг/см³ [3]. Отклонения от номинального размера не более $\pm 0,4$ мм, что в пересчете на толщину прессовки (40 мм) дает погрешность ± 1 %. Этого удалось достигнуть во многом благодаря точности объемного дозирования.

С другой проблемой объемного дозирования авторы столкнулись на Камышловском заводе ООО «Уральская диатомитовая компания». Для отгрузки продукции сухих сильно пылящих гранул диатомита на заводе применяют простейшие объемные дозаторы (рис. 3) соб-

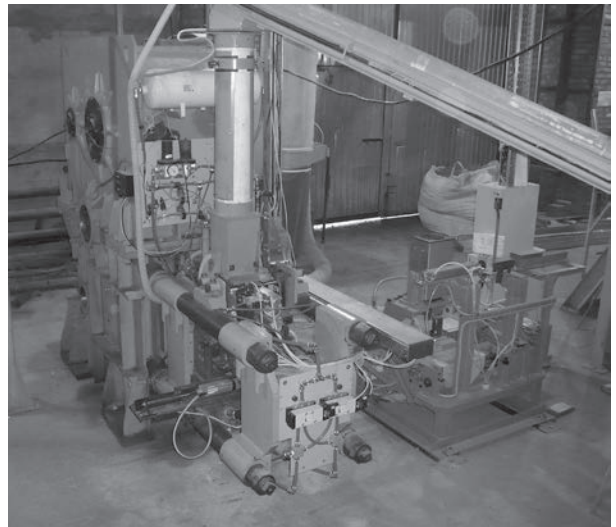


Рис. 2. Горизонтальный пресс ШЛ-405

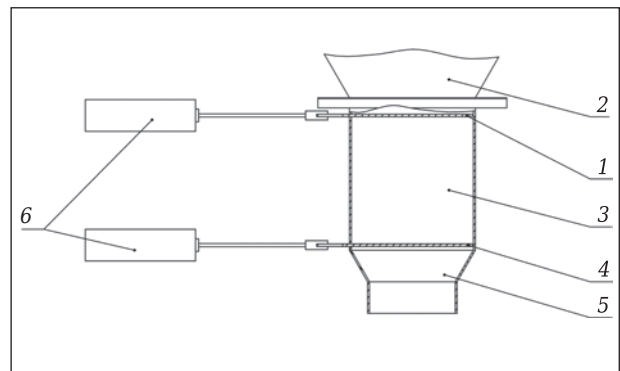


Рис. 3. Схема объемного дозатора

ственного производства. Принцип работы объемного дозатора заключается в следующем: открывается верхняя заслонка 1 и материал поступает из бункера 2 в емкость дозирования 3. После заполнения емкости материалом верхняя заслонка 1 закрывается и открывается нижняя заслонка 4; материал высыпается через выгрузку 5, заполняя мешок. Открытие заслонок осуществляется с помощью пневмоцилиндров 6 по сигналу с кнопки пульта управления. Самый серьезный недостаток работы этих дозаторов — большое пыление. При открывании верхней заслонки происходит заполнение объема дозатора (55 л) продуктом, а воздух, находящийся в этом объеме, выходит наружу через неплотности. Аспирация не справляется с большим объемом пыли, образующейся одновременно у дозатора. Не спасают даже попытки тщательного уплотнения заслонок, которые к тому же приводят к образованию воздушного пузыря внутри бункера и снижают точность дозирования.

Для Камышловского завода институтом ИНТА-СТРОЙ был разработан объемный доза-

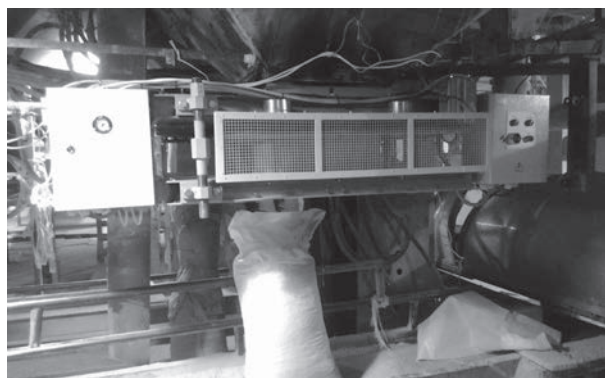


Рис. 4. Объемный дозатор ШЛ 377 с пневмокомпенсатором в работе

тор ШЛ 377 с пневмокомпенсатором (рис. 4). Принцип работы дозатора (рис. 5) заключается в следующем: при открытии верхней заслонки 1 материал поступает из бункера 2, заполняя емкость дозирования 3 объемом 55 л. Одновременно с этим гофра 4 разжимается, вытягивая пылевоздушную смесь из дозатора. После этого верхняя заслонка 1 закрывается, открывается нижняя заслонка 5 и материал высыпается через выгрузку 6 в мешок. В конце цикла нижняя заслонка 5 закрывается, а гофра 4 сжимается медленно, вытесняя пылевоздушную смесь в систему аспирации 7.

Дозатор обеспечивает отсутствие пыли в зонах дозирования и упаковки материала. Высокая точность настройки внутреннего объема позволяет дозировать материал с низкой погрешностью. Простота конструкции делает дозатор удобным в обслуживании и обеспечивает высокую надежность. Дозирование производится по заданному циклу. Однократное нажатие на кнопку «Пуск» запускает цикл дозирования одной порции материала. Наличие

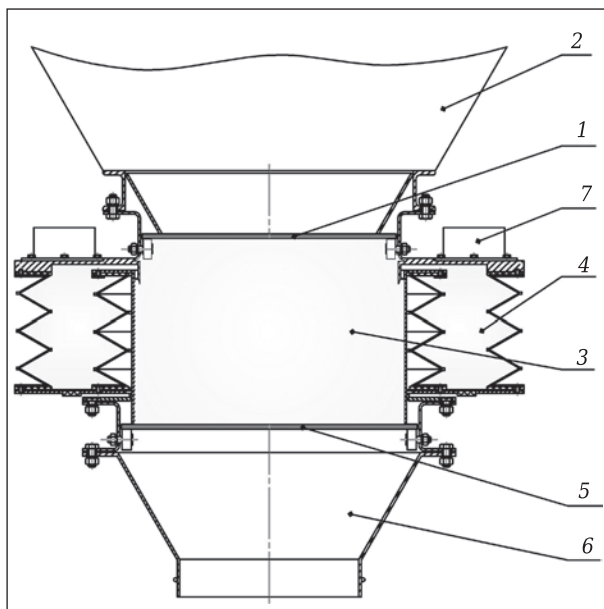


Рис. 5. Кинематическая схема дозатора ШЛ 377

программного обеспечения позволяет вести учет смен и количество отгружаемого материала.

Библиографический список

1. **Рогинский, Г. А.** Дозирование сыпучих материалов / Г. А. Рогинский. — М. : Химия, 1978. — 176 с.
2. **Зенков, Р. Л.** Бункерные устройства / Р. Л. Зенков, Г. П. Гриневич, В. С. Исаев. — М. : Машиностроение, 1977. — 224 с.
3. **Шлегель, И. Ф.** Некоторые аспекты полусухого прессования кирпича / И. Ф. Шлегель // Строит. материалы. — 2012. — № 11. — С. 6–8. ■

Получено 04.08.17

© И. Ф. Шлегель, Г. Я. Шаевич,
С. С. Шульга, А. В. Клочков, 2018 г.

Оборудование для кирпичных заводов ООО «ТД «Инта-Строй»
644113, г. Омск, ул. 1-я Путевая, д. 100, тел. (3812) 356-544, 356-545
www.inta.ru

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

2–6 июля 2018 г. г. Рим, Италия

ISMANAM

Roma 2-6 July 2018

25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS

http://ismanam2018.ism.cnr.it/

УДК 666.1.031:666.76.043.2

УНИВЕРСАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ВАРОЧНОГО БАСЕЙНА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Предложена оригинальная универсальная структура теплоизоляции варочного бассейна стекловаренных печей, предназначенных для варки окрашенных стекол различного химического состава. Разделение участков сплошной изоляции воздушной прослойкой обеспечивает снижение результирующего теплового потока в окружающую среду до 30 и 14 % для пода и стен ванны соответственно.

Ключевые слова: стекловаренная печь, варочный бассейн, структура футеровки, теплоизоляция, теплопередача.

При проектировании современных стекловаренных печей предусматривают возможность изменения химического состава стекла в процессе непрерывной эксплуатации. Наиболее сложным является изменение состава окрашенных стекол, характеризующихся высокой оптической плотностью и, как следствие, низкой радиационной теплопроводностью. Пригодность печи к варке стекол различного химического состава определяется конструкцией варочного бассейна и структурой теплоизоляции его поверхностей. Поэтому разработка универсальной структуры холодной футеровки ванны представляется актуальной проблемой.

В зависимости от содержания оксидов железа и хрома окрашенные стекла имеют различные цвета (зеленый, коричневый и др.). В соответствии с диффузионной трактовкой процесса излучения [1] теплопроводность расплава стекла характеризуют эффективной теплопроводностью: $\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{конд}} + \lambda_{\text{рад}}$, где $\lambda_{\text{эф}}$, $\lambda_{\text{конд}}$ и $\lambda_{\text{рад}}$ — эффективная, кондуктивная и радиационная теплопроводность соответственно, Вт/(м·К). Кондуктивная теплопроводность стекла определяется его химическим составом и рассчитывается по аддитивному уравнению [2]. Для твердого стекла $\lambda_{\text{конд}} \approx 1,0$ Вт/(м·К). Влияние температуры на теплопередачу в поглощающем слое расплава учитывают радиационной составляющей теплопроводности. Результаты обработки экспериментальных данных, приведенных в статье [3], представлены полиномами, графическая интерпретация которых показана на рис. 1:

зеленое стекло [0,44 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 0,25 % Cr_2O_3] — $\lambda_{\text{рад}} = 0,1298 - 0,5 \cdot 10^{-3}t + 6,0 \cdot 10^{-6}t^2$;

коричневое стекло [0,53 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 0,02 % Cr_2O_3] — $\lambda_{\text{рад}} = 46,59 - 95,4 \cdot 10^{-3}t + 54,98 \cdot 10^{-6}t^2$;

желто-зеленое стекло [1,05 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 0,07 % Cr_2O_3] — $\lambda_{\text{рад}} = 37,8 - 73,45 \cdot 10^{-3}t + 38,5 \cdot 10^{-6}t^2$.

Из рис. 1 видно, что у окрашенных стекол температурная зависимость радиационной теплопроводности значительно различается. Это обстоятельство учитывают при разработке структуры холодной футеровки варочного бассейна. Выбор теплоизоляции ванны базируется на результатах расчета теплопередачи через слой расплава стекла и кладку пода. Расчет выполняют по одномерному уравнению стационарной теплопроводности при смешанной постановке граничных условий I и III рода [4]. Граничные условия I рода задают температурой поверхности ванны при граничных условиях естественной конвекции (отсутствие выработки стекла). Для стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности среднюю температуру поверхности $t_{\text{п}}$ стекломассы в зонах варки и освещения принимают равной 1404,8 и 1426,6 °С соответственно [5], а глубину ванны в зонах — 1,3 и 2,0 м соот-

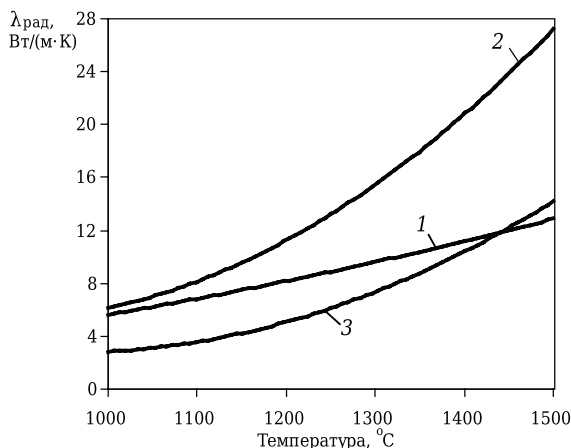


Рис. 1. Температурная зависимость радиационной теплопроводности зеленого (1), коричневого (2) и желто-зеленого (3) стекла



В. Я. Дзюзер

E-mail: vdzuser@yandex.ru

ветственно [2]. Граничные условия III рода задают температурой окружающей среды (30 °С) и суммарным коэффициентом теплоотдачи от наружной поверхности кладки [6]. При граничных условиях естественной конвекции требование к минимальной энергоэффективности футеровки пода формализуют температурой придонного слоя $t_{\text{дн}} = 1250 \div 1300$ °С [2, 6]. При сравнении вариантов холодной футеровки учитывают плотность теплового потока в окружающую среду и градиент температуры по глубине ванны.

В футеровке дна ванны выделяют огнеупорную и теплоизоляционную составляющие. Многослойная огнеупорная кладка (рис. 2, поз. 1–6) обеспечивает коррозионную стойкость пода к воздействию расплава стекла и капель металла. Ее структура принята на основе практического опыта эксплуатации высокопроизводительных стекловаренных печей [2]. Термическое сопротивление огнеупорной кладки незначительно и не обеспечивает получение технологически обусловленной температуры придонного слоя расплава. Например, для зеленой стекломассы в зоне варки суммарное термическое сопротивление слоя стекла и огнеупорной кладки $R = 0,46$ м²·К/Вт и $t_{\text{дн}} = 1034,5$ °С. Повышение R кладки пода и, как следствие, $t_{\text{дн}}$ обеспечивает теплоизоляция огнеупорной футеровки.

Известные энергоэффективные структуры холодной футеровки пода ванны выполнены импортными теплоизоляционными материалами. Они различаются толщиной холодной футеровки (130–325 мм) и теплофизическими свойствами. При однородной структуре теплоизоляции предел прочности изделий при сжатии прини-

мают равным 8–10 МПа. При комбинированной структуре такой прочностью обладает кирпич, устанавливаемый под стык донных брусев. Пространство между ребрами жесткости заполняют несколькими слоями теплоизоляционных материалов с более низкими механической прочностью и теплопроводностью [7].

На рис. 2 показана холодная футеровка пода ванны толщиной 260 мм, в которой использованы теплоизоляционные изделия по ГОСТ 5040–2015 (табл. 1). Физическую нагрузку от слоя стекла и горячей футеровки дна воспринимают ребра жесткости шириной 230 мм, выполненные муллитовым огнеупором МЛТ-1,0. Металлический лист постели пода между ребрами жесткости защищен слоем (65 мм) муллитокремнеземистого огнеупора МКРТ-0,7. Продольные стыки донных брусев опираются на слои (172 мм) огнеупора МКРТ-0,7, разделенные воздушной прослойкой шириной 228 мм. Дискретная структура холодной футеровки обеспечивает необходимую механическую прочность кладки пода и благодаря низкой теплопроводности воздуха ($\lambda_{\text{эф}} = 0,0249 + 0,07 \cdot 10^{-3}t - 0,014 \cdot 10^{-6}t^2$) создает условия для повышения средней (по площади поверхности) величины суммарного термического сопротивления слоя стекла и кладки пода $R_{\text{ср}}$.

Рассмотрим результаты расчета теплопередачи через ванну, заполненную зеленой стекломассой. Для сплошной структуры холодной футеровки дна, выполненной огнеупорами МЛТ-1,0 и МКРТ-0,7, $R_{\text{ср}}$ ванны в зонах варки и освещения составляет 0,98 и 1,06 м²·К/Вт соответственно. При этом $t_{\text{дн}}$ и потери теплоты в окружающую среду в зонах равны 1251,9 и 1198,4 °С, 1299,6 и 1234,0 Вт/м² соответственно. Значительные поте-

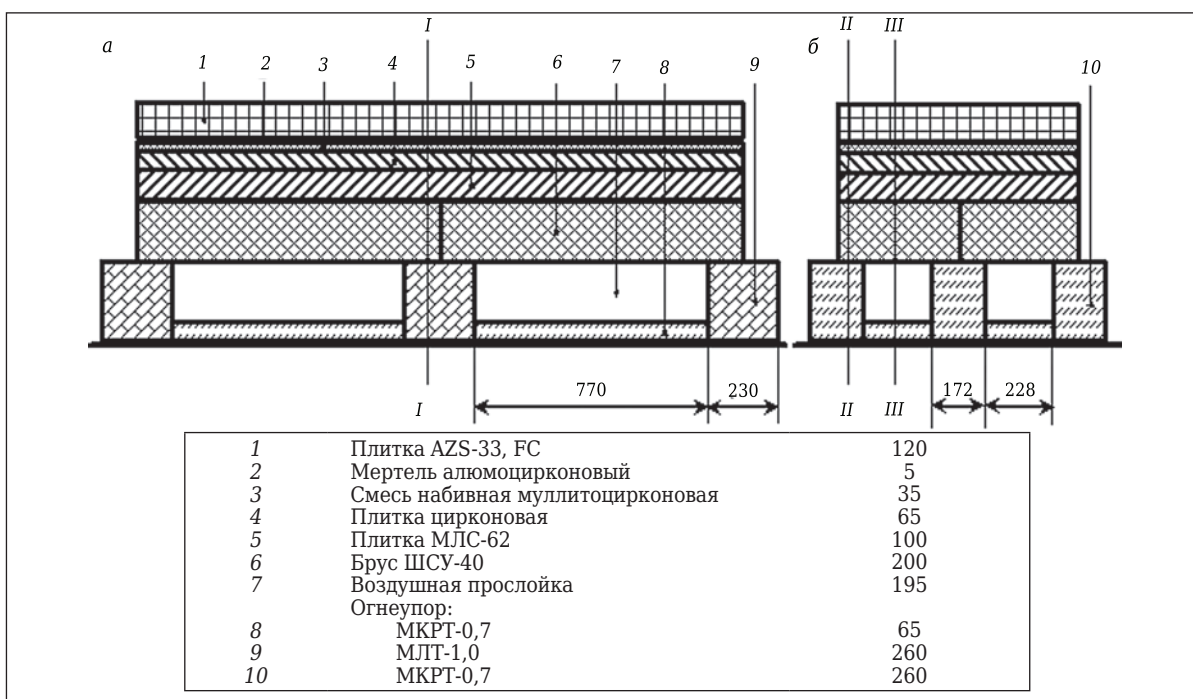


Рис. 2. Фрагмент продольного (а) и поперечного (б) сечения кладки дна ванны (размеры указаны в мм)

Таблица 1. Характеристика изделий, использованных в футеровке варочного бассейна

№ п/п	Марка изделия	Температура применения, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	AZS-33 (33 % ZrO ₂)	1700	$6,24 - 7,17 \cdot 10^{-3}t + 5,0 \cdot 10^{-6}t^2$
2	AZS-41 (41 % ZrO ₂)	1700	$4,5 - 2,3 \cdot 10^{-3}t + 1,93 \cdot 10^{-6}t^2$
3	Плитка цирконовая (64 % ZrO ₂)	1650	$2,7 - 0,757 \cdot 10^{-3}t + 0,25 \cdot 10^{-6}t^2$
4	ШСУ-40	1400	$1,15 + 0,2 \cdot 10^{-3}t$
5	МЛС-62	1450	$1,787 - 0,519 \cdot 10^{-3}t + 0,216 \cdot 10^{-6}t^2$
6	МЛТ-1,0 (62 % Al ₂ O ₃ , 10 МПа)	1550	$0,583 + 0,333 \cdot 10^{-3}t$
7	МКРТ-0,7 (50 % Al ₂ O ₃ , 3 МПа)	1400	0,4
8	Плита Kaowool™ Board 1400	1400*	$0,057 - 0,00018 \cdot 10^{-3}t + 0,12 \cdot 10^{-6}t^2$
9	Плита Kaowool™ Board 1260	1260*	$0,065 + 0,005 \cdot 10^{-3}t + 0,13 \cdot 10^{-6}t^2$
10	Мертель алюмоцирконовый (31 % ZrO ₂ , 49 % Al ₂ O ₃)	1650	—
11	Смесь набивная муллитцирконовая (18 % ZrO ₂ , 68 % Al ₂ O ₃)	1650	$2,5 - 1,8 \cdot 10^{-3}t + 0,8 \cdot 10^{-6}t^2$

* Классификационная температура.

ри теплоты и низкая $t_{\text{дн}}$ стекла в зоне освещения обусловлены недостаточным R футеровки пода.

Дискретная структура холодной футеровки пода в зонах варки и освещения (см. рис. 2) характеризуется $R_{\text{ср}} = 1,38 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ (табл. 2). Как следствие, в зоне варки среднее значение придонной температуры $t_{\text{дн.ср}}$ возрастает на 46 °С, а средний тепловой поток $q_{\text{ср}}$ уменьшается на 360,8 Вт/м² (27,8 %). В зоне освещения $t_{\text{дн.ср}}$ повышается на 70,4 °С, а $q_{\text{ср}}$ снижается на 338,4 Вт/м² (27,4 %). По сравнению со сплошной футеровкой дискретный вариант характеризуется уменьшением градиента температуры: в зоне варки от 117,6 до 82,2 °С/м, в зоне освещения от 114,1 до 78,9 °С/м. При этом средняя температура расплава в зонах варки и освещения повышается на 22,5 и 35,2 °С соответственно.

Из рассматриваемых марок стекла наибольшую радиационную теплопроводность имеет коричневое стекло (см. рис. 1). Поэтому несмотря на относительно низкое значение R кладки пода при сплошной структуре холодной футеровки (в зонах варки и освещения $R_{\text{ср}}$ равно соответственно 0,93 и 0,96 м²·К/Вт), $t_{\text{дн.ср}}$ (1313,1 и 1288,3 °С) удовлетворяет технологическим требованиям. Недостатком сплошной структуры теплоизоляции является высокий уровень потерь теплоты в окружающую среду: для зоны варки и освещения $q_{\text{ср}}$ составляет соответственно 1374,0 и 1341,6 Вт/м².

Дискретный вариант холодной футеровки (см. рис. 2) характеризуется следующими параметрами теплопередачи (табл. 3). В зоне варки $R_{\text{ср}} = 1,34 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, $t_{\text{дн.ср}} = 1342,5 \text{ °С}$ и $q_{\text{ср}} = 971,9 \text{ Вт}/\text{м}^2$, в зоне освещения $R_{\text{ср}} = 1,37 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, $t_{\text{дн.ср}} = 1332,6 \text{ °С}$ и $q_{\text{ср}} = 969,4 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Таким образом, в зоне варки средняя температура расплава повышается на 14,7 °С, а средний тепловой поток уменьшается на 402,1 Вт/м² (29,3 %), в зоне освещения — на 22,2 °С и 372,2 Вт/м² (27,7 %) соответственно. Уменьшение тепловых потерь в окружающую среду способствует снижению градиента температуры по глубине ванны. По сравнению со сплошной футеровкой градиент температуры в зоне варки изменяется от 70,5 до 47,9 °С/м, в зоне освещения от 69,2 до 47,0 °С/м.

По сравнению с коричневым стеклом теплопередача через ванну, заполненную желто-зеленым расплавом, при сплошной структуре холодной футеровки дна характеризуется более высоким R и более низкими $q_{\text{ср}}$ в окружающую среду: для зоны варки и освещения $R_{\text{ср}}$ составляет 1,02 и 1,13 м²·К/Вт, $q_{\text{ср}}$ 1253,7 и 1148,3 Вт/м² соответственно. В то же время температура придонного слоя стекла (1216,9 и 1133,8 °С), его средняя температура (1310,8 и 1280,2 °С) и градиент температуры в зонах (144,5 и 146,4 °С/м) свидетельствуют о недостаточной энерго-

Таблица 2. Результаты расчета теплопередачи через ванну с расплавом зеленого стекла*

Параметр	Глубина зоны варки 1,3 м			Глубина зоны освещения 2,0 м		
	I-I	II-II	III-III	I-I	II-II	III-III
$t_{\text{пл}}$, °С	1404,8	1404,8	1404,8	1426,6	1426,6	1426,6
$t_{\text{дн}}$, °С	1209,0	1264,3	1363,0	1136,6	1215,6	1363,2
t_{1-2} , °С	1168,5	1235,9	1355,0	1096,3	1187,0	1355,2
t_{2-3} , °С	1125,0	1203,6	1345,0	1056,1	1156,0	1345,2
t_{3-4} , °С	1076,6	1167,2	1333,3	1011,4	1121,3	1333,5
t_{4-5} , °С	967,6	1085,6	1307,3	910,6	1043,2	1307,6
t_{5-6} , °С	722,7	907,0	1252,8	681,5	871,0	1253,0
t_{6-7} , °С	—	—	130,4	—	—	130,5
$t_{\text{нар}}$, °С	145,5	123,6	68,1	139,7	120,7	68,1
R , м ² ·К/Вт	0,79	1,07	3,48 (2,93)	0,86	1,13	3,55 (2,93)
q , Вт/м ²	1615,2	1205,3	383,4	1500,1	1154,5	383,5
$t_{\text{дн.ср}}$, °С	1297,9	1297,9	1297,9	1268,8	1268,8	1268,8
$t_{\text{нар.ср}}$, °С	107,6	107,6	107,6	104,9	104,9	104,9
$R_{\text{ср}}$, м ² ·К/Вт	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
$q_{\text{ср}}$, Вт/м ²	938,8	938,8	938,8	895,6	895,6	895,6

* t_{1-2} — температура между слоями футеровки; $t_{\text{нар}}$ — температура наружной поверхности футеровки; I-I — номер расчетного сечения (см. рис. 2); остальные обозначения — в тексте.

Таблица. 3. Результаты расчета теплопередачи через ванну с расплавом коричневого стекла

Параметр	Глубина зоны варки 1,3 м			Глубина зоны освещения 2,0 м		
	I-I	II-II	III-III	I-I	II-II	III-III
$t_n, ^\circ\text{C}$	1404,8	1404,8	1404,8	1426,6	1426,6	1426,6
$t_{\text{дн}}, ^\circ\text{C}$	1284,0	1321,3	1381,0	1243,1	1300,6	1391,2
$t_{\text{нар}}, ^\circ\text{C}$	151,6	127,0	68,8	148,3	125,8	69,1
$R, \text{м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$	0,79	1,02	3,42 (2,91)	0,78	1,05	3,44 (2,90)
$q, \text{Вт}/\text{м}^2$	1737,7	1265,3	391,0	1670,5	1243,4	395,3
$t_{\text{дн. ср}}, ^\circ\text{C}$	1342,5	1342,5	1342,5	1332,6	1332,6	1332,6
$t_{\text{нар. ср}}, ^\circ\text{C}$	109,6	109,6	109,6	109,5	109,5	109,5
$R_{\text{ср}}, \text{м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$	1,34	1,34	1,34	1,37	1,37	1,37
$q_{\text{ср}}, \text{Вт}/\text{м}^2$	971,9	971,9	971,9	969,4	969,4	969,4

эффективности теплоизоляции пода. Относительно низкая радиационная теплопроводность желто-зеленого стекла (см. рис. 1), обусловленная повышенным содержанием оксида железа, предполагает применение теплоизоляции дна с более высоким термическим сопротивлением.

На примере желто-зеленого стекла с высокой оптической плотностью наиболее ярко проявляется энергоэффективность дискретной структуры теплоизоляции (см. рис. 2). Включение в структуру холодной футеровки пода участков с воздушной прослойкой позволяет обеспечить не только технологически обусловленный уровень $t_{\text{дн. ср}}$ расплава, но и низкие $q_{\text{ср}}$ в окружающую среду (табл. 4). В зоне варки $R_{\text{ср}} = 1,44 \text{ м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$, $t_{\text{дн. ср}} = 1282,2 ^\circ\text{C}$ и $q_{\text{ср}} = 906,3 \text{ Вт}/\text{м}^2$, в зоне освещения $R_{\text{ср}} = 1,55 \text{ м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$, $t_{\text{дн. ср}} = 1250 ^\circ\text{C}$ и $q_{\text{ср}} = 835,1 \text{ Вт}/\text{м}^2$. При этом средняя температура расплава в зонах варки и освещения равна 1343,5 и 1338,3 $^\circ\text{C}$ соответственно, градиент температуры 94,3 и 88,3 $^\circ\text{C}/\text{м}$ соответственно, что сопоставимо с параметрами теплопередачи зеленого стекла. Результаты расчета теплопередачи свидетельствуют о том, что применение дискретной структуры холодной футеровки пода ванны

обеспечивает технологически обусловленный уровень придонной температуры при варке промышленных марок окрашенных стекол.

Для теплоизоляции боковых стен ванны используют легковесный кирпич и стекловолоконистые огнеупорные плиты, изготовленные по СТО 05802307-1-016-2011. Вертикальные швы примыкания палисадных бадделеитокорундовых брусев не изолируются (рис. 3). Первый слой теплоизоляции выполняют муллитовым огнеупором МЛТ-1,0, второй слой (огнеупор МКРТ-0,7) устанавливают с разрывом 140 мм. Замкнутую воздушную полость внутри второго слоя перекрывают плитами Kaowool™ Board 1400 (50 мм) и Kaowool™ Board 1260 (50 и 20 мм).

Расчет теплопередачи через боковую стенку ванны, заполненной коричневой стекломассой, выполнен при средней температуре внутренней поверхности бруса AZS в зонах варки и освещения $t_{\text{вн. ср}}$ 1369,4 и 1373,3 $^\circ\text{C}$ соответственно (табл. 5). Комбинированная структура теплоизоляции характеризуется $R_{\text{ср}} = 1,51 \text{ м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$. По сравнению со сплошной изоляцией тепловой поток в окружающую среду в зонах варки и освещения уменьшается на 13,2 и 13,8 % соответственно.

Таблица. 4. Результаты расчета теплопередачи через ванну с расплавом желто-зеленого стекла

Параметр	Глубина зоны варки 1,3 м			Глубина зоны освещения 2,0 м		
	I-I	II-II	III-III	I-I	II-II	III-III
$t_n, ^\circ\text{C}$	1404,8	1404,8	1404,8	1426,6	1426,6	1426,6
$t_{\text{дн}}, ^\circ\text{C}$	1151,3	1233,5	1358,9	1024,6	1158,2	1358,3
$t_{\text{нар}}, ^\circ\text{C}$	140,9	121,8	68,0	130,4	117,1	68,0
$R, \text{м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$	0,84	1,10	3,50 (2,93)	0,98	1,18	3,56 (2,93)
$q, \text{Вт}/\text{м}^2$	1523,2	1173,2	381,7	1326,7	1095,0	381,5
$t_{\text{дн. ср}}, ^\circ\text{C}$	1282,2	1282,2	1282,2	1250,0	1250,0	1250,0
$t_{\text{нар. ср}}, ^\circ\text{C}$	105,6	105,6	105,6	101,0	101,0	101,0
$R_{\text{ср}}, \text{м}^2\cdot\text{K}/\text{Вт}$	1,44	1,44	1,44	1,55	1,55	1,55
$q_{\text{ср}}, \text{Вт}/\text{м}^2$	906,3	906,3	906,3	835,1	835,1	835,1

Таблица. 5. Результаты расчета теплопередачи через боковую стенку ванны (коричневое стекло)

Параметр	Зона варки		Зона освещения	
	сплошная изоляция	дискретная изоляция	сплошная изоляция	дискретная изоляция
$t_{\text{вн. ср}}, ^\circ\text{C}$	1369,4	1369,4	1373,3	1373,3
$t_{1-2}, ^\circ\text{C}$	1319,5	1339,1	1323,3	1342,9
$t_{2-3}, ^\circ\text{C}$	1256,7	1301,1	1260,3	1304,8
$t_{3-4}, ^\circ\text{C}$	1097,9	837,5	1100,7	839,8
$t_{4-5}, ^\circ\text{C}$	801,9	582,8	804,3	584,6
$t_{5-6}, ^\circ\text{C}$	366,7	249,6	368,0	250,5
$t_{\text{нар}}, ^\circ\text{C}$	99,8	77,3	100,0	77,4
$q, \text{Вт}/\text{м}^2$	977,3	597,1	982,1	599,8
$q_{\text{ср}}, \text{Вт}/\text{м}^2$	847,8	847,8	846,4	846,4

При этом температура наружной поверхности холодной футеровки не превышает 93 °С.

Неоднородная температура по длине варочного бассейна предполагает дифференцированный подход к выбору материалов для теплоизоляции боковых стен. Принципиально важным является формирование структуры холодной футеровки с внутренней воздушной полостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка стекловаренных печей с инновационными параметрами технической эффективности предусматривает использование универсальной структуры теплоизоляции варочного бассейна. При определении требований к холодной футеровке ванны следует учитывать не только ее энергоэффективность, но и пригодность к варке стекла различного химического состава. Последнее условие является особенно важным в современной практике промышленного производства, ориентированной на конъюнктуру рынка.

Библиографический список

1. **Hottel, H.** Radiant transfer / H. Hottel, A. Sarofim. — N. Y. : McGraw-Hill, 1967. — 520 p.
2. **Дзюзер, В. Я.** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей : монография / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.
3. **Endrys, I.** Study of the high-temperature spectral behavior of container glass / I. Endrys, F. Geotti-Bianchini, De Riu Luca // Glass science and technology. — 1997. — Vol. 70, № 5. — P. 126–136.
4. **Дзюзер, В. Я.** Расчет и конструирование варочного бассейна стекловаренных печей тарного стекла / В. Я. Дзюзер // Стекло и керамика. — 2009. — № 11. — С. 3–8.
5. **Дзюзер, В. Я.** Граничные условия для расчета футеровки стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 9–12.

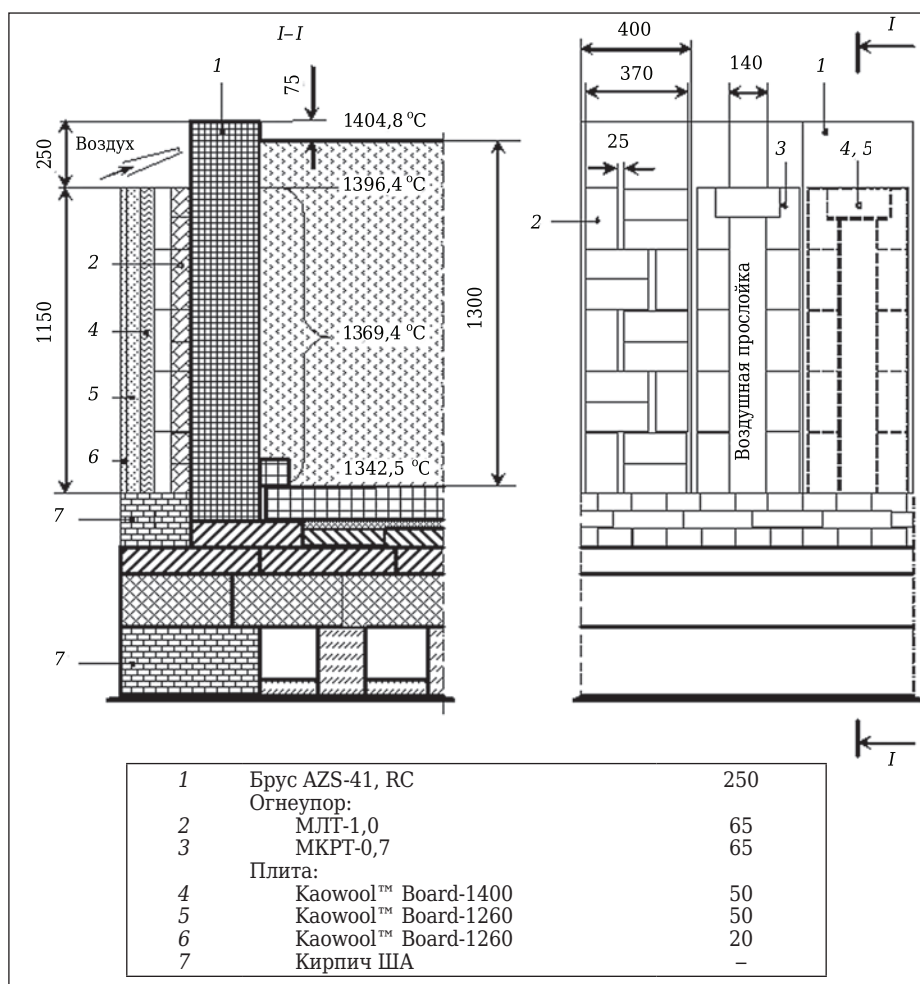


Рис. 3. Структура дискретной теплоизоляции боковой стенки ванны в зоне варки (размеры указаны в мм)

Dzyuzer, V. Ya. Boundary conditions for designing the lining of a glass-founding furnace with innovative parameters to improve technical efficiency / V. Ya. Dzyuzer, V. S. Shvydkii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 597–600.

6. **Дзюзер, В. Я.** Энергоэффективная тепловая изоляция бадделеитокорундовой кладки в стекловаренных печах / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 13–16.

Dzyuzer, V. Ya. Energy-efficient thermal insulation for the baddeleyite-corundum lining of glass-founding furnaces / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 358–361.

7. **Дзюзер, В. Я.** Основы разработки теплоизолированного пода стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 31–34.

Dzyuzer, V. Ya. Basis for the development of the heat-insulating floor of a glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 444–447. ■

Получено 06.07.17
© В. Я. Дзюзер, 2018 г.

К. т. н. **А. В. Галахов** (✉), к. ф.-м. н. **В. А. Зеленский**

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения
имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3:546.62-31'171]:623-1/-8

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-МЕТОДОМ В АЗОТСОДЕРЖАЩЕМ ГЕЛЕ

Приведены результаты исследования процесса спекания порошков оксинитрида алюминия, полученных СВС-методом в азотсодержащем геле. Установлено, что без интенсивного механического измельчения использование порошков оксинитрида алюминия, полученных СВС-методом в азотсодержащем алюмогеле, из-за их невысокой удельной поверхности проблематично. Для решения этой проблемы необходимо оборудование, оснащенное помольными емкостями, футерованными высокоплотными пластинами, с помольными телами из материала того же состава — $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$.

Ключевые слова: порошки оксинитрида алюминия, керамика из оксинитрида кремния (алон), азотсодержащий гель, СВС-процесс, удельная поверхность порошка.

Внимание разработчиков техники, в которой используется прозрачная керамика с высокими механическими свойствами, привлекает поликристаллическая керамика из оксинитрида алюминия $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), именуемая алоном. Эта керамика обладает уникальным комплексом свойств, необходимых для применения во многих областях современной техники. В настоящее время имеется область применения, в которой алону нет альтернативы — это прозрачная керамика для элементов бронезащиты [1]. Кроме того, есть другое перспективное применение алона, тоже в военной области, — прозрачные колпаки гиперзвуковых ракет с лазерным наведением [2]. Благодаря использованию колпаков из этого материала скорость таких ракет может быть повышена до 5 махов без риска плавления колпаков и потери их прозрачности при трении в атмосфере.

Обычная технология получения изделий из алона описана в публикациях [3, 4]. Она заключается в реакционном спекании под давлением (горячее прессование) смеси порошков Al_2O_3 и AlN с добавкой порошкового углерода. Этот способ накладывает ограничения на форму изделий и их размер. Горячее прессование позволяет получать изделия только плоской формы ограниченных размеров. В то же время был разработан метод получения порошков алона

путем проведения СВС-процесса в азотсодержащих алюмогелях [5–7]. Это открывает хорошие возможности применить для получения изделий обычные методы керамической технологии — формование порошковой заготовки любыми методами и ее спекание.

Синтезировав партию порошков, достаточную для проведения исследований спекания и получения опытных образцов, авторы настоящей статьи провели эти исследования. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в составе синтезированных порошков нет каких либо примесей (рис. 1). В работе использовали порошки с минимальной предварительной подготовкой. Исходное порошковое сырье имело невысокую дисперсность — $S_{\text{уд}} = 1,25 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ, анализатор ASAP 2020 фирмы Микрометрикс, США). Из-за отсутствия помольных тел из алона и емкостей, футерованных этим материалом, исходное сырье измельчали вручную в агатовой ступке с дальнейшим рассеиванием через сито с размером ячейки 0,28 мм. Непросеянный остаток составил 18 мас. %. Удельная поверхность просеянного порошка незначительно отличалась от удельной поверхности исходного ($1,32 \text{ м}^2/\text{г}$).

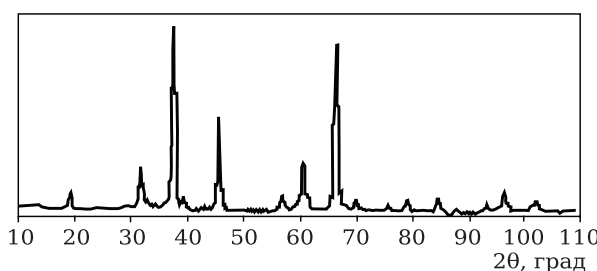


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированных порошков алона



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

Из просеянного порошка под давлением 12 кг/мм² (120 МПа) прессовали таблетки диаметром 18 мм без добавки связующего. Таблетки устанавливали на молибденовые подложки и помещали в печь 916G-HP60 (Thermal Technology, LLC, США). Спекание проводили в атмосфере азота при 1900 °С, варьируя длительность выдержки — от 6 до 14 ч через 2 ч. После спекания методом гидростатического взвешивания определяли плотность. Рост плотности спеченного материала в функции длительности выдержки τ показан на рис. 2. Возрастание плотности образцов наблюдалось при τ от 6 до 10 ч; при дальнейшем увеличении τ плотность сохранялась на одном уровне — 80–82 % от теоретической. Снимок спеченной таблетки показан на рис. 3.

Как отмечено выше, удельная поверхность использованных порошков была невысокой — 1,32 м²/г. В то же время согласно расчетам по известной формуле $d = 6 / S_p$ (S — удельная поверхность; ρ — плотность частиц) средний размер d частиц, соответствующий этой удельной поверхности, составляет примерно 12 мкм. Разумеется, остаток на сите с размером ячейки 0,28 мм = 280 мкм (18 мас. %) свидетельствует о том, что используемые порошки сильно агломерированы. Присутствие в порошках агломератов дает негативный эффект как при формировании заготовки, так и при ее спекании [8, 9]. Таким образом, для увеличения дисперсности и разрушения агломератов в оксинитриде алюминия, синтезированном СВС-методом, необходимо организовать процесс механического измельчения в помольных емкостях, футерованных ало-

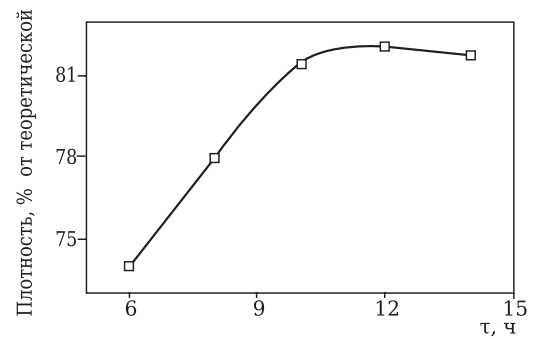


Рис. 2. Плотность спеченного при 1900 °С материала в функции τ



Рис. 3. Таблетка, спеченная в атмосфере азота при 1900 °С и τ 14 ч

ном, с помольными телами того же состава. Такие работы в настоящее время проводятся.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН ПРАН 1.14П.

Библиографический список

1. Aluminum oxynitride armor. Production and modeling of next generation transparent armor for the global war on terror // Austin Parker. December, 2011.
2. **Joseph, M. Wahl** [et al.] Recent advances in ALON™ optical ceramic, Surmet (http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxynitride#cite_note-r2-3).
3. **Yawei, L.** The formation and stability of aluminium oxynitrid spinel in carbotermal reduction and reaction sintering processes / L. Yawei, L. Nan, Y. Runihana // J. Mater. Sci. — 1997. — Vol. 32, № 4. — P. 979–982.
4. **Yawei, L.** Carbotermal reduction synthesis of aluminium oxynitride spinel powders at low temperature / L. Yawei, L. Nan, Y. Humbug // J. Mater. Sci. Lett. — 1997. — Vol. 16, № 3. — P. 185, 186.
5. **Галахов, А. В.** Синтез оксинитрида алюминия из исходных органических соединений / А. В. Галахов, В. А. Зеленский, Л. В. Виноградов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 56–58.
6. **Галахов, А. В.** Синтез оксинитрида алюминия СВС-методом в азотсодержащих алюмогелях ; тез. докл.

Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва) / А. В. Галахов, В. А. Зеленский, Л. В. Коваленко, М. И. Алымов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 47, 48.

7. **Galakhov, A. V.** Powders for fabricating polycrystalline optical ceramics: synthetic procedures (an overview) / A. V. Galakhov, V. A. Zelenskii, E. V. Shelekhov [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2017. — Vol. 26, № 2. — P. 129–133.

8. **Галахов, А. В.** Агломераты в нанопорошках и технология керамики / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 20–25.

Galakhov, A. V. Agglomerates in nanopowders and ceramic technology / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 348–353.

9. **Галахов, А. В.** Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 1. Particle packing inhomogeneity / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 199–208. ■

Получено 30.09.17

© А. В. Галахов, В. А. Зеленский, 2018 г.

К. т. н. **С. И. Боровик** (✉), к. т. н. **А. И. Солдатов**

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

УДК 666.762.64.046.512:662.749.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН ПЛАВЛЕНОГО ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛОЙ

Приведены результаты исследований химического состава и микроструктуры зерен плавленного периклаза. Предложен способ модифицирования зерен периклазовой корки каменноугольной смолой, который позволяет снизить пористость зерна и увеличить адгезию углеродного связующего к его поверхности в процессе изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

Ключевые слова: плавленный периклаз, периклазовая корка, каменноугольная смола, модифицирование поверхности периклаза.

Развитие методов выплавки легированной стали, внепечной обработки вакуумом, инертными газами существенно изменило требования, предъявляемые к самим огнеупорам и к технологии их изготовления. За последние годы в технологии периклазовых огнеупоров существенное значение приобрел метод плавки. Несмотря на большие энергозатраты, процесс плавки достаточно непродолжителен. Кроме того, применение плавленных материалов в ряде случаев оказывается экономически выгодным, так как огнеупоры на основе плавленных материалов характеризуются высокой плотностью и коррозионной стойкостью, повышенным сроком службы.

Известно [1, 2], что в исходном материале при плавке протекают сложные физико-химические превращения (миграция примесей к периферии зерна, их возгонка). Вследствие неоднородного температурного режима происходит дифференциация компонентов расплава: отдельные зоны блока, прежде всего центральные, обогащаются оксидом магния, а примеси накапливаются в периферийной корке блока. Процесс кристаллизации периклаза при охлаждении расплава сопровождается образованием дефектов в кристаллах, которые обусловлены внутренними напряжениями, а также влиянием примесей. Наиболее распространенные из дефектов — следы

механической деформации, трещины спайности и микротрещины. При эксплуатации дефекты в кристаллах способствуют разрушению огнеупорного материала за счет проникновения шлака в микротрещины и поры, что снижает эксплуатационную стойкость готового огнеупорного изделия.

В настоящей статье представлены результаты исследования химического состава и микроструктуры зерен плавленного периклаза, предложен способ снижения их открытой пористости в производстве углеродсодержащих огнеупоров. Химический состав зерен плавленного материала до и после модификации определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F фирмы JEOL. С учетом неоднородности выплавленного блока по химическому составу, плотности, макро- и микроструктуре для исследований были предоставлены пробы зерен плавленного периклаза (фракции 5–3 мм) и периклазовой корки (фракции 3–1 мм) Группы Магнезит, отобранные из центральной зоны и боковой корки блока (табл. 1). В периклазовой корке содержится максимальное количество примесей, она характеризуется высокой пористостью, которая практически в 6 раз превышает пористость плавленного периклаза.

Визуальное изучение проб периклаза показало наличие зерен разного цвета. Для анали-

Таблица 1. Химический состав и свойства плавленного периклаза (по данным Группы Магнезит)

Материал	Химический состав, %						Плотность, г/см ³	Пористость, %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$		
Плавленный периклаз (5–3 мм)	96,6	0,09	0,91	1,46	0,84	0,12	3,48	2,4
Периклазовая корка (3–1 мм)	91,7	1,26	2,12	2,31	2,26	0,34	2,96	13,9



С. И. Боровик
E-mail: s2305028@yandex.ru

за химического состава и структуры отбирали зерна преобладающей окраски. От центральной зоны блока плавленного периклаза были отобраны белые и серые зерна, доля которых в общей массе пробы составляла 74 и 20 % соответственно. От пробы периклазовой корки ото-

браны зерна черного и коричневого цветов, содержание которых в пробе составляло 25 и 40 % соответственно. В отличие от плавленного периклаза химический состав коричневых зерен периклазовой корки (табл. 2) характеризуется повышенным содержанием Si и Ca (4,46 и 6,75 % соответственно), черных зерен — Cr и Fe (4,1 и 2,68 % соответственно). Суммарное содержание Mg и O в этих зернах составляет 84–87 %. В плавленном периклазе белые зерна отличаются от серых содержанием Si и Ca; в серых зернах содержится минимальное количество примесей и максимальное количество MgO.

Электронные изображения распределения химических элементов в зернах плавленного периклаза и периклазовой корки показаны на рис. 1–3. В черных и коричневых зернах периклазовой корки (см. рис. 1, 2) Fe и Al аналогично Si и Ca сконцентрированы на небольших участках, что, возможно, свидетельствует об образовании шпинелей и силикатов кальция. В белых и серых зернах плавленного периклаза по сравнению с периклазовой коркой содержится значительно меньшее количество включений (примесей), которые располагаются преимущественно на межкристаллических границах периклаза в

Таблица 2. Химический состав плавленного периклаза и периклазовой корки, %

Цвет зерна	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Pt*
<i>Плавленный периклаз (5–3 мм)</i>									
Белый	40,71	51,35	0,23	0,94	3,08	1,33	0,01	0,66	1,70
Серый	40,27	55,01	0,09	0,59	1,19	0,64	0,01	0,55	1,66
<i>Периклазовая корка (3–1 мм)</i>									
Коричневый	42,69	41,74	0,40	4,46	6,75	1,48	0,04	1,07	1,37
Черный	40,66	46,38	0,68	2,11	1,22	0,75	4,10	2,68	1,42

* Напыление образца платиной.

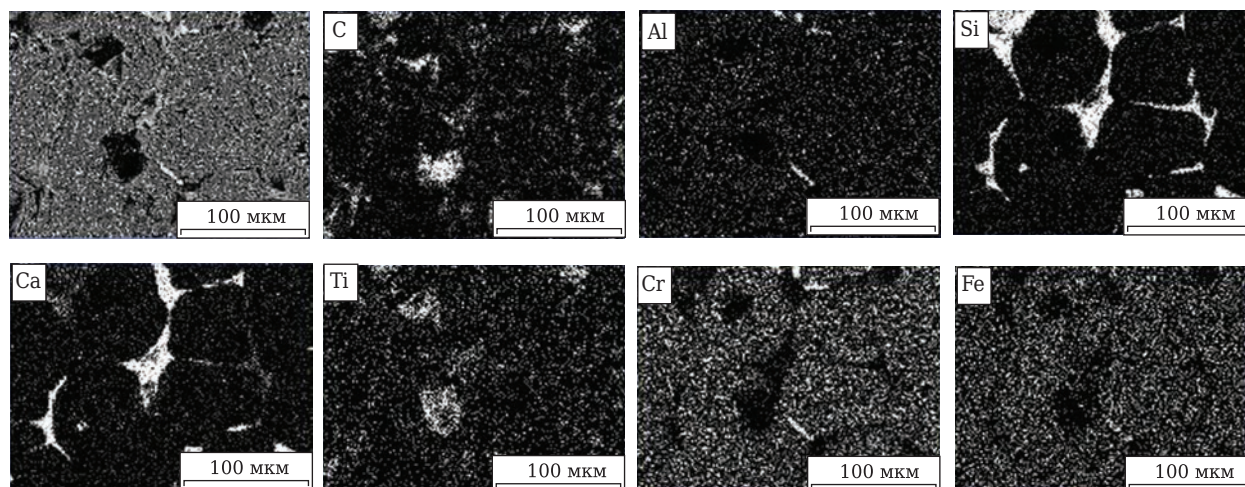


Рис. 1. Распределение химических элементов в периклазовой корке (черное зерно)

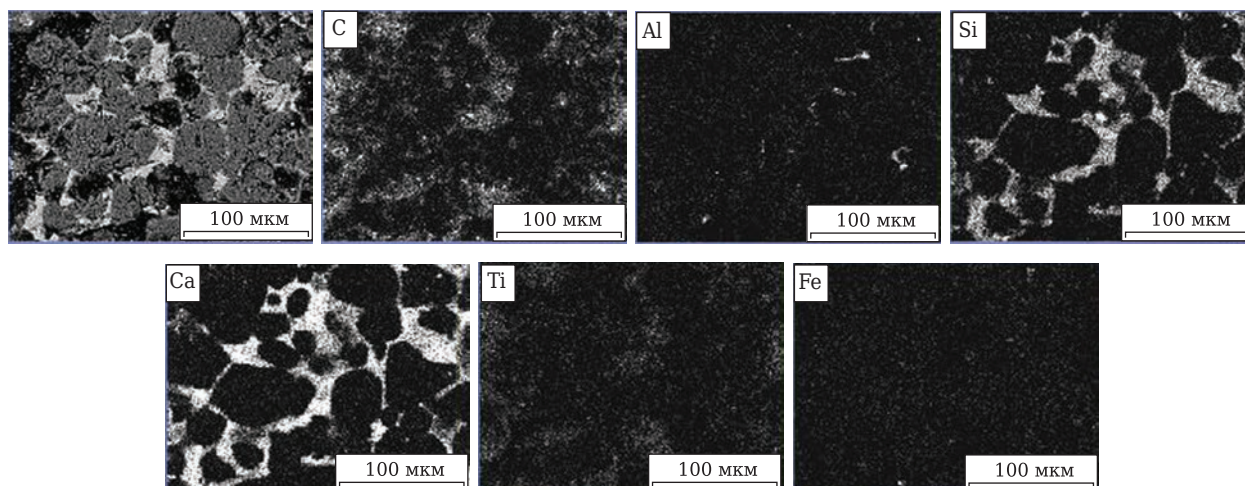


Рис. 2. Распределение химических элементов в периклазовой корке (коричневое зерно)

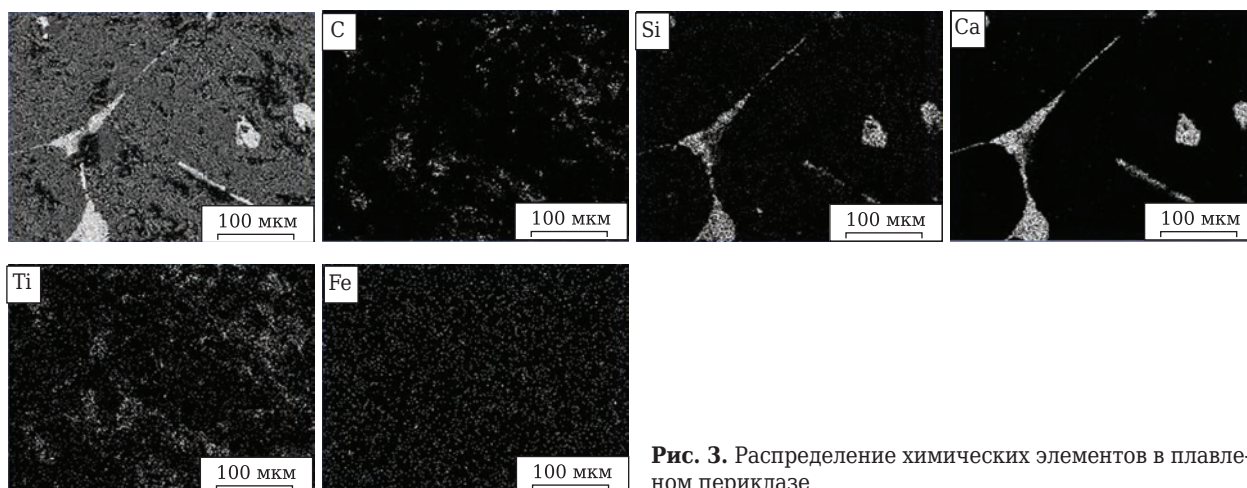


Рис. 3. Распределение химических элементов в плавленом периклазе

виде пространственных лучей или сетки (см. рис. 3).

Известно [2], что примесные оксиды в плавленом периклазе обнаруживаются в виде форстерита, монтчеллита, мервинита, двух- и трехкальциевых силикатов, твердых растворов магнезиоферрита и магнезиовюститита. Примеси характеризуются ограниченной растворимостью в периклазе и пространственной протяженностью включений, расположенных на межкристаллических границах периклаза. Можно предположить, что присутствие таких примесей на поверхности периклазовых зерен увеличивает химическую неоднородность поверхности, которая будет способствовать росту адсорбции на

этой поверхности полярных молекул (например, фенольных связующих) и снижению адсорбции неполярных веществ (например, пеков) при взаимодействии наполнителя со связующим в процессе изготовления огнеупорного материала.

Результаты микроструктурного анализа зерен периклаза (рис. 4) показали присутствие значительного количества дефектов и пор в периклазовой корке, которые в основном имеют округлую и вытянутую форму (см. рис. 4, а) с максимальным размером 250–300 мкм. В зернах плавленого периклаза присутствуют мелкие поры (см. рис. 4, б) размерами 30–50 мкм.

На основании результатов исследований химического состава и микроструктуры зерен периклаза изучена возможность их модифицирования каменноугольной смолой на начальном этапе приготовления огнеупорной массы. В качестве модификатора использовали каменноугольную смолу предприятия Мечел-Кокс с содержанием веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), 9,5 % и выходом летучих веществ 76,2 %. Использование каменноугольной смолы в качестве модификатора целесообразно с точки зрения технологичности ее применения и обеспечения высокой степени проникновения в поры зерен периклаза. В отличие от каменноугольного пека смола характеризуется, с одной стороны, меньшей степенью конденсированности, низкой вязкостью и высокими адгезионными свойствами [3], а с другой — представляет собой смесь конденсированных ароматических молекул, которые содержат ряд кислородных функциональных групп. За счет них происходит адсорбционное связывание смолы с поверхностью периклазового зерна, а конденсированная ароматическая система этих молекул обеспечивает сродство и прочность связывания модифицированной поверхности периклаза с ароматическими структурами связующего. Все это в целом позволяет сформировать прочную структуру огнеупорного материала с низким

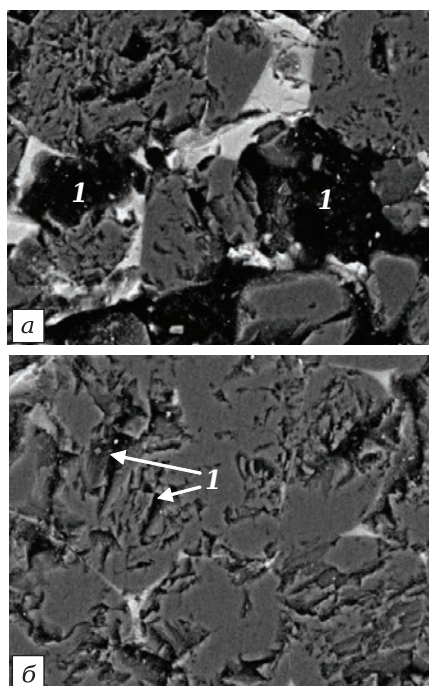


Рис. 4. Микроструктура зерен периклазовой корки (а) и плавленого периклаза (б): 1 — пора (черное). $\times 1000$. Свет отраженный

содержанием открытых пор, которые при карбонизации каменноугольной смолы заполняются коксом, препятствующим проникновению шлаков и расплавов внутрь зерен в процессе эксплуатации огнеупоров.

Для модифицирования использовали зерна периклазовой корки коричневого цвета размерами 3–6 мм, которые равномерно перемешивали со смолой, а затем термообработывали при 300 °С в атмосфере собственных летучих. Результаты исследований показали, что каменноугольная смола проникает в зерна периклаза (табл. 3) и в результате термообработки карбонизируется с образованием кокса, который откладывается в зернах или по всему объему поры (рис. 5, б, в), или по внутренней стенке трещины (рис. 5, а).

Методом ртутной порометрии на приборе PoreMaster GT-60 определена общая пористость зерен периклазовой корки и проведен анализ распределения пор по размерам исходных и модифицированных зерен наполнителя (рис. 6). Установлено, что общая пористость модифицированных зерен периклазовой корки уменьшилась практически в 4 раза по сравнению с исходными и составила 0,015 см²/г. В результате модифицирования зерен периклазовой корки каменноугольной смолой количество пор размерами 10–100 мкм и выше уменьшилось в 2 раза, а поры размерами менее 7 мкм не обнаружены (см. рис. 6, б). На основании полученных результатов можно заключить, что модифицирование зерен периклаза каменноугольной смолой выполняет двоякую роль:

- во-первых, значительно снижает пористость самого зерна: практически полностью исчезают мелкие (<7 мкм) и средние (от 7 до 70 мкм) поры, крупные поры частично переходят в средние и в целом их количество снижается практически в 3 раза;

- во-вторых, происходит модификация поверхности зерен периклаза за счет взаимодействия полярных фрагментов каменноугольной смолы с полярными центрами поверхности. Следует отметить, что более активны в этом отношении именно центры, образованные примесными оксидами, так как они в основном имеют более высокую валентность (Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Si⁴⁺).

Таблица 3. Химический состав модифицированного зерна, %

Зона исследования	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Трещина	22,62	44,84	27,07	0,22	1,48	1,32	2,40
Пора	34,22	35,47	27,84	–	0,35	0,46	1,67
Включение	4,00	44,11	16,74	0,01	16,34	18,14	0,67
Кристалл	5,01	41,09	52,80	0,09	0,06	0,03	0,93

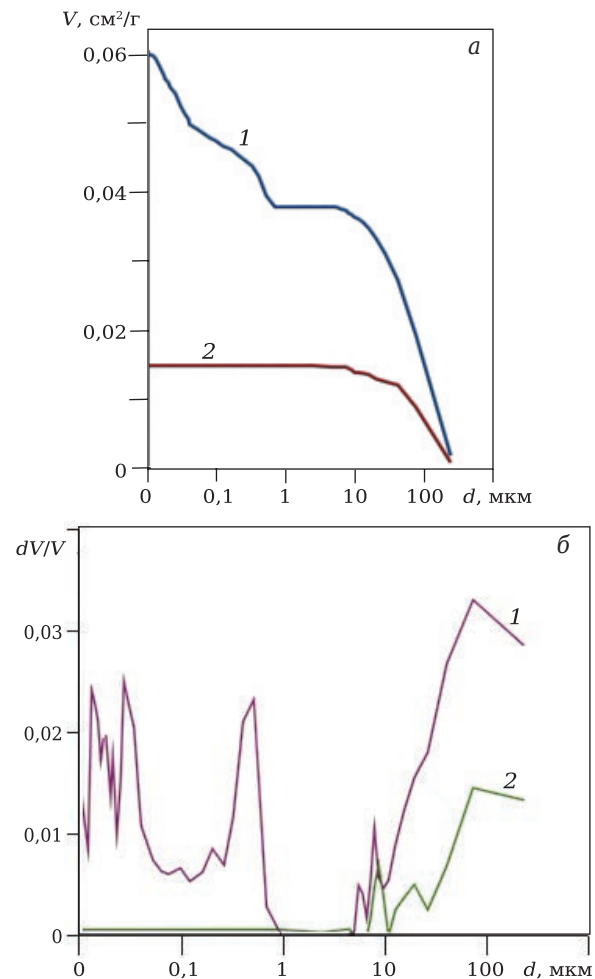


Рис. 6. Общая пористость (а) и распределение пор по размерам d (б) исходных (1) и модифицированных (2) зерен периклазовой корки

Неполярная часть молекул каменноугольной смолы образует новую поверхностную структуру, покрывающую практически всю поверхность

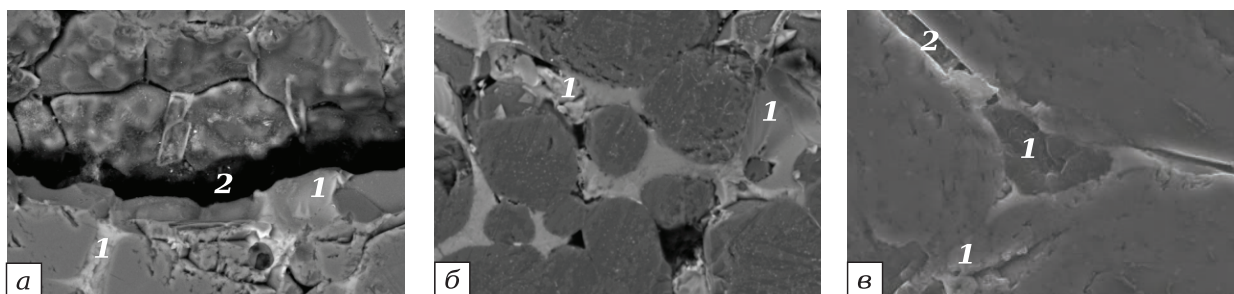


Рис. 5. Микроструктура зерна периклазовой корки, модифицированного каменноугольной смолой: 1 — включения кокса; 2 — трещины; черное — поры. а, б — $\times 1000$; в — $\times 2000$. Свет отраженный

зерен, которая, в свою очередь, будет иметь высокое сродство к неполярным молекулам углеродного связующего [4]. Это сродство модифицированной поверхности периклаза и молекул углеродного связующего обеспечит в процессе изготовления огнеупорного материала их высокую адгезию, что повысит прочность и улучшит эксплуатационные свойства готового изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе плавления периклаза периферийная корка блока обогащается примесными оксидами, которые увеличивают химическую не-

однородность поверхности и формируют на ней адсорбционные центры высокой полярности. Такие центры будут способствовать адсорбционной избирательности по отношению к полярным и неполярным молекулам связующих материалов в процессе изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

Для увеличения адгезионной способности связующего к наполнителю предложен способ модифицирования поверхности зерен периклазовой корки каменноугольной смолой. Предлагаемый способ позволяет снизить пористость зерен и увеличить адгезию углеродного связующего при изготовлении огнеупорных изделий.

Библиографический список

1. **Симонов, К. В.** Некоторые закономерности формирования блока при плавке брусита в рудно-термической печи ОКВ-955 Н / К. В. Симонов // Огнеупоры. — 1984. — № 9. — С. 36–39.

Simonov, K. V. Certain rules of formation of the block in melting brucite in an ОКВ-955N smelting furnace / K. V. Simonov // Refractories. — 1984. — Vol. 25, № 9/10. — P. 534–538.

2. **Брон, В. А.** Влияние термообработки на структуру и свойства плавного периклаза / В. А. Брон, И. С. Раева, В. А. Перепелицын [и др.] // Огнеупоры. — 1982. — № 10. — С. 46–50.

Bron, V. A. Effect of heat treatment on the structure and properties of fused periclase / V. A. Bron, I. S. Raeva,

V. A. Perepelitsyn [et al.] // Refractories. — 1982. — Vol. 23, № 9/10. — P. 557–562.

3. **Привалов, В. Е.** Каменноугольный пек / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.

4. **Боровик, С. И.** Влияние углеродсодержащих добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / С. И. Боровик, Г. А. Лысова, А. М. Чукай // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 20–23.

Borovik, S. I. Effect of carbon-containing additions on periclase-carbon refractory properties / S. I. Borovik, G. A. Lysova, A. M. Chuklai // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 182–185. ■

Получено 13.11.17

© С. И. Боровик, А. И. Солдатов, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru

К. Т. Н. С. Н. Перевислов¹ (✉), П. В. Щербак¹, М. В. Томкович²

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

² ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.271'261].017:539.218

ВЫСОКОПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Путем пропитки жидким кремнием пористых заготовок ($B_4C + C$) и ($B_4C + C + Si$) получены плотные материалы ($\rho_{отн} = 99,0 \%$, $P = 0,9 \%$). Силицирование осуществляли путем пропитки образцов через поры жертвенных заготовок состава ($SiC + C$). Метод позволяет снизить растворение зерен карбида бора в расплаве кремния и образование фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, а следовательно, хрупкость материала и повысить тем самым уровень механических характеристик керамики на основе B_4C .

Ключевые слова: реакционно-спеченный карбид бора (RBBC), силицирование, жертвенные заготовки, карбид кремния, расплав кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора является уникальным материалом, сочетающим низкие плотность ($\rho = 2,51 \text{ г/см}^3$) и ТКЛР ($4,35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), а также высокую твердость ($H_v = 49 \text{ ГПа}$), что позволяет использовать его в качестве основы конструктивных материалов, применяемых в машиностроении, космической, ядерной и других отраслях, а также при производстве бронематериалов [1]. Плотные материалы на основе карбида бора получают горячим прессованием порошка карбида бора (дисперсностью $0,5\text{--}2,0 \text{ мкм}$) с твердыми наноразмерными активаторами ($B\text{--}C$, $Al\text{--}C$, B_4C и др.) в количестве $1\text{--}3 \text{ об. \%}$ [2–4]. Однако несмотря на низкую плотность ($\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$) и высокие механические свойства ($\sigma_{изг} = 380\text{--}400 \text{ МПа}$, $K_{Ic} = 3,5\text{--}3,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, $HV 33\text{--}35 \text{ ГПа}$ [5]) горячее прессование имеет ряд недостатков, связанных с использованием высокоэнергоемкого оборудования, невозможностью получения изделий сложной геометрической формы без дополнительной механической обработки, необходимостью применения микро- и наноразмерных исходных порошков и высокими температурами процесса горячего прессования ($T = 2100\text{--}2150 \text{ }^\circ\text{C}$) [6].

В последние годы широко развивается реакционная пропитка жидким кремнием пористых заготовок на основе карбида бора [7–11],

аналогичная методу реакционного спекания (силицирования) материалов на основе карбида кремния [12–14]. Реакционно-спеченные карбидкремниевые материалы ($SiSiC$) получают пропиткой кремнием пористых заготовок, состоящих из многофракционных порошков карбида кремния и сажи (фракция 1 состоит из порошка размерами $20\text{--}50 \text{ мкм}$, фракция 2 — из порошка размерами $3\text{--}10 \text{ мкм}$ и при необходимости фракция 3 из порошка размерами $0,8\text{--}5,0 \text{ мкм}$). Кремний растворяет в своем составе углерод, насыщая расплав до предела растворимости карбида кремния в кремнии, затем кристаллизуется в виде вторичного $\beta\text{-SiC}$ на поверхности первичных зерен карбида кремния [15]. Полученные $SiSiC$ -материалы являются беспористыми и обладают повышенной хрупкостью (из-за значительного содержания свободного кремния в спеченном материале — $10\text{--}15 \text{ об. \%}$), что заметно снижает уровень основных механических характеристик: $\sigma_{изг} = 320\text{--}360 \text{ МПа}$, $K_{Ic} = 3,0\text{--}3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, $HV 20\text{--}21 \text{ ГПа}$ [12–14].

Аналогичная технология получения реакционно-спеченного карбида бора (RBBC) имеет ряд особенностей. В частности, наблюдается высокая реакционная способность карбида бора в расплаве кремния, приводящая к образованию более хрупкой фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности зерен B_4C [15], что значительно снижает уровень механических свойств (в частности, $HV 22\text{--}24 \text{ ГПа}$) в отличие от высоких значений у горячепрессованных материалов ($HV 33\text{--}35 \text{ ГПа}$) [5]. Традиционный метод получения



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

RBBC-материалов заключается в пропитке заготовок избыточным количеством кремния, что увеличивает объем растворившихся зерен карбида бора и повышает содержание свободного кремния в спеченном материале, а следовательно, приводит к возрастанию хрупкости керамики.

Цель настоящей работы — изучение новых аспектов получения RBBC-материалов, состоящих в пропитке пористых материалов через каналы жертвенных пористых заготовок, исследование структуры, фазового состава и физических характеристик спеченных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида бора с $d_{0,5} = 42,0$ мкм ($B_4C_{кр}$) и $d_{0,5} = 2,5$ мкм ($B_4C_{мелк}$), техническую сажу марки К-354 и кремний марки Кр00, измельченный до $d_{0,5} = 1,0$ мкм. Состав материалов приведен в табл. 1. Исходные порошки в необходимом соотношении (табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч всухую, порошки пластифицировали и гранулировали. Из смесей методом полусухого формования под давлением 100 МПа

Таблица 1. Исходный состав заготовок исследуемых RBBC-материалов

Номер состава	Содержание материала, мас. %, в составе заготовки			
	$B_4C_{кр}$	$B_4C_{мелк}$	сажа	Si
1	60	25	15	—
2	56	24	15	5
3*	60	25	15	—

* RBBC-материалы, полученные традиционным методом реакционного спекания.

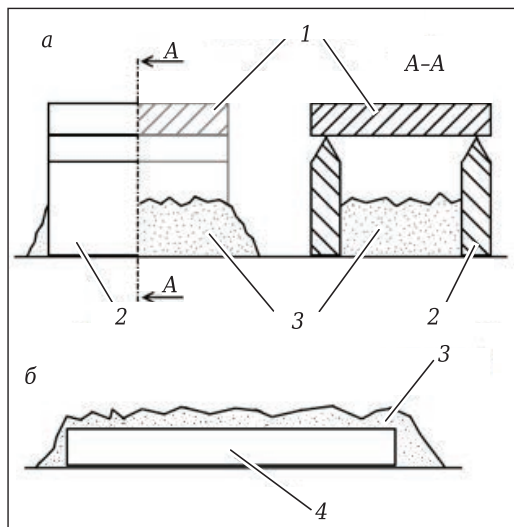


Рис. 1. Схема экспериментального (а) и традиционного (б) метода получения RBBC-материалов при силицировании: 1 — образец состава ($B_4C + C$) или ($B_4C + Si + C$); 2 — жертвенная заготовка; 3 — кремний; 4 — образец состава ($B_4C + C$)

прессовали образцы размерами $50 \times 50 \times 8$ мм, которые сушили и подвергали силицированию. Образцы устанавливали на острие жертвенных заготовок (в виде треугольных или 5-гранных призм), между которыми насыпали кремний (крупку). Кремний, впитываясь в жертвенные заготовки из ($SiC + C$), пропитывал их и через поры диффундировал в пористые образцы на основе карбида бора. Схема установки образцов для силицирования показана на рис. 1, а. Такой способ получения материалов на основе карбида бора снижает количество свободного кремния в спеченной керамике, снижает хрупкость и повышает уровень механических свойств, а также уменьшает расходы на пескоструйную обработку. Для сравнения свойств подготовлены образцы (состав 3, см. табл. 1), полученные по традиционной технологии реакционного спекания — прямой пропиткой избыточным количеством кремния пористой заготовки (рис. 1, б).

Показано [15], что для прохождения реакции $Si(ж) + C(тв) \rightarrow SiC(тв)$ в $SiSiC$ -материале при введении в состав 15 мас. % сажи кажущаяся плотность ρ , рассчитанная по формуле

$$\rho = \frac{3,21}{1 + 2,33 \cdot x_c}, \quad (1)$$

где x_c — содержание углерода в заготовке, выраженное в массовых долях; 3,21 и 2,33 — плотность соответственно карбида кремния и кремния, составляет $2,37 \text{ г/см}^3$ при $\Pi = 25,9\%$. Однако в реальных условиях формованные заготовки имеют $\rho = 2,20 \div 2,22 \text{ г/см}^3$, что соответствует $\Pi = 31,0 \div 31,5\%$. Расхождение в расчетных и практических значениях пористости (при условии конечного беспористого материала) компенсируется высоким содержанием свободного кремния (до 10–15 об. %).

Исходя из значений плотности $SiSiC$, по формуле (1) можно вычислить оптимальную для прохождения процесса силицирования плотность заготовок RBBC при условии возможного прохождения реакции $3B_4C(тв) + Si(ж) \rightarrow SiC(тв) + B_{12}(C, Si, B)_3$:

$$\rho = \frac{2,73}{1 + 2,33 \cdot x_c}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{2,76}{1 + 2,33 \cdot x_c}, \quad (3)$$

где 2,73 и 2,76 — расчетная плотность исследуемых материалов в соответствии с составами 1 и 2, приведенными в табл. 1.

Исходя из расчета значений плотности по формуле (2) для составов 1 и 3, расчетная плотность заготовок должна составлять $2,02 \text{ г/см}^3$, что соответствует $\Pi = 26,0\%$. Полученные в работе заготовки материала состава 1 имели $\rho = 1,90 \text{ г/см}^3$ ($\Pi = 30,4\%$), что при традиционном методе спекания (пропиткой избыточным

количеством кремния) приводит к большому растворению зерен B_4C в жидком кремниевом расплаве и образованию негативной фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$. Дозированное количество кремния, поступающего в заготовку в соответствии с показанным на рис. 1, а методом пропитки, ограничивает образование хрупкой фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, а следовательно, обеспечивает получение материалов с повышенным уровнем механических свойств по сравнению с RBBC-материалами, изготовленными традиционным методом [7–11].

Аналогичная ситуация прослеживается при расчете плотности и пористости заготовок материала состава 2 по формуле (3): $\rho = 2,04 \text{ г/см}^3$, $P = 25,9 \%$. На практике удается достичь следующих показателей: $\rho = 1,89 \text{ г/см}^3$, $P = 31,5 \%$. Для повышения плотности заготовок необходимо использовать субмикронные фракции порошка B_4C и увеличить давление формования, что может привести к зарождению поперечных трещин, разрушающих материал.

Спекание образцов проводили в вакуумной печи при 1600°C в течение 10 мин. Излишек кремния на поверхности образцов состава 3 удаляли пескоструйной обработкой. Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Относительную плотность вычисляли, исходя из теоретической плотности. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке Rigaku Smartlab 3. Модуль упругости определяли динамическим методом на установке ЗВУК-230, измеряя резонансную частоту продольных колебаний. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) Quanta 200. Исследовательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При спекании SiSiC-материалов кремний, впитываясь в пористую заготовку, растворяет углерод, насыщая расплав до предела растворимости карбида кремния в кремнии, затем на поверхности первичных зерен (SiC^I) кристаллизуется фаза вторичного карбида кремния (SiC^{II}) кубической модификации (β -SiC) [16–18]. RBBC-материал, спеченный по традиционной технологии реакционного спекания, характеризуется присутствием зерен B_4C , фазы SiC^{II} , частично растворенной в кремнии, и фазы твердого раствора кремния в карбиде бора $B_{12}(C, Si, B)_3$, кристаллизующейся на зернах карбида бора плотными кольцеобразными слоями. Подобная структура материала имеет название «ядро – оболочка» [19–22]. Роль «ядра» выполняют зерна исходного карбида бора, а «оболочки» — фаза твердого раствора кремния в карбиде бора,

соединенная между собой в 3-мерную матрицу. Плотная фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ препятствует движению кремния вглубь пористой заготовки, поэтому RBBC-материалы, спеченные по традиционной технологии, характеризуются повышенной пористостью. Для увеличения контакта кремния с частицами углерода в материал состава 2 (см. табл. 1) вводили 5 мас. % порошка кремния ($d_{0,5} = 1,0 \text{ мкм}$).

Результаты РФА образца состава 3 (рис. 2, 3) подтверждают присутствие в материале фаз Si, $B_{12}(C, Si, B)_3$, β -SiC и небольшого количества карбида бора, как показано ранее [7–11]. Большая интенсивность пиков кремния свидетельствует о его высоком содержании в спеченном материале. В материале состава 1 зафиксировано меньшее содержание кремния (интенсивность пиков Si меньше). Благодаря дозированному (оптимальному) количеству поступающего в заготовку кремния содержание фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ меньше (рис. 2, 1). Кремний легко впитывается в пористую заготовку, частично растворяя зерна B_4C и образуя на их поверхности тонкие (в отличие от материала состава 3) слои фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$. Основная часть поступившего в заготовку кремния растворяет углерод или частично карбид бора с образованием фазы β -SiC (интенсивность пиков β -SiC более высокая, чем у материала состава 3). Вероятнее всего, в материале состава 1 зерна B_4C растворяются меньше, чем в RBBC, спеченном по традиционной технологии (состав 3). Благодаря дозированной пропитке жидкий кремний растворяет поверхностные слои зерен карбида бора, насыщая расплав углеродом с образованием вторичного β -SiC. В материале состава 3 происходит более глубокое растворение зерен карбида бора в верхних слоях заготовок образцов, что затрудняет полное (объемное) смачивание кремниевым расплавом

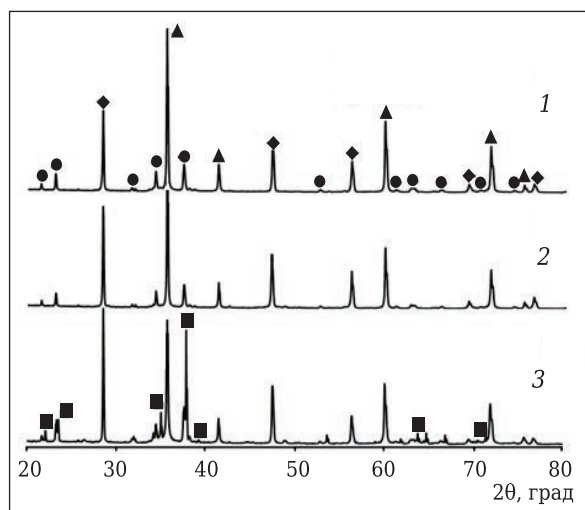


Рис. 2. Рентгенограммы материала составов 1–3 (см. табл. 1): ● — $B_{12}(C, Si, B)_3$; ◆ — Si; ▲ — β -SiC; ■ — B_4C

Таблица 2. Свойства спеченной керамики на основе карбида бора

Номер состава	Плотность ($\rho \pm 0,02$), г/см ³	Относительная плотность ($\rho_{отн} \pm 0,1$), %	Пористость ($\Pi \pm 0,1$), об. %	Размер зерен B_4C ($d_{0,5}$), мкм
1	2,70	99,0	0,9	39,5
2	2,72	98,7	1,2	31,8
3	2,55	93,5	6,4	22,3

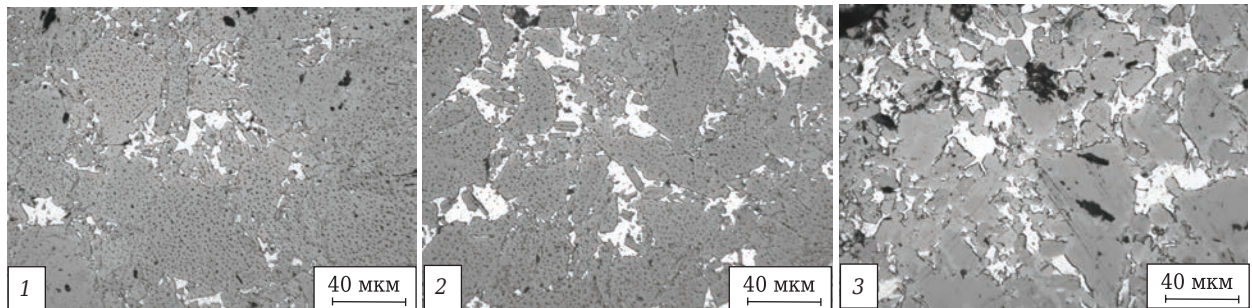


Рис. 3. Микроструктура материала составов 1–3: серое — зерна карбида бора с поверхностным слоем твердого раствора кремния в B_4C ; белое — кремний и вторичный карбид кремния

и, соответственно, достижение высокой плотности (близкой к теоретической). При введении в исходный материал 5 мас. % Si (состав 2) в спеченном образце присутствуют также Si и β -SiC (рис. 2, 2). Интенсивность пиков, соответствующих фазе $B_{12}(C, Si, B)_3$, снижается, а пиков, соответствующих фазе вторичного карбида кремния, — повышается.

Плотность полученных материалов (составы 1 и 2) выше плотности RBBC, спеченного по традиционной технологии реакционного спекания (табл. 2). Образец жертвенного материала (5-гранная призма состава SiC + C) силицируется до $\rho = 99,4/99,6$ %. Из-за плохой пропитки пористых заготовок кремниевым расплавом образцы состава 3 не достигают высокой плотности.

На рис. 3 показана микроструктура RBBC-материалов. Микроструктура материала состава 1 характеризуется наличием крупных зерен карбида бора, $d_{0,5} = 39,5$ мкм (см. табл. 2), что даже при наличии поверхностного слоя (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$) доказывает малое растворение зерен B_4C в кремниевом расплаве (см. рис. 3, 1). Введение дополнительного Si в состав материала повышает растворимость зерен B_4C ($d_{0,5} = 31,8$ мкм) с образованием фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ (см. рис. 3, 2). Наибольшее растворение зерен характерно для материала состава 3 ($d_{0,5} = 22,3$ мкм). В зонах слабого контакта расплава кремния с зернами B_4C наблюдается пористость (см. рис. 3, 3). На поверхности зерен B_4C без доступа кремния фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ не образуется, а следовательно, РФА материалов с высокой пористостью (состав 3) фиксирует присутствие B_4C (см. рис. 2, 3). Полученная СЭМ-фотография микроструктуры RBBC (рис. 4) демонстрирует присутствие в материале фаз B_4C , $B_{12}(C, Si, B)_3$, SiC^{II} (β -SiC), Si, а также пор, подтверждая выво-

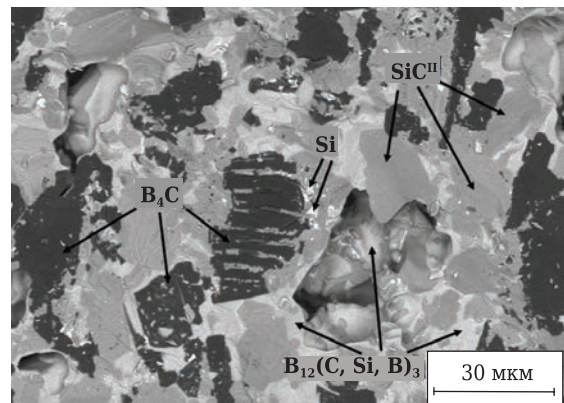


Рис. 4. Микроструктура материала состава 3

ды, сделанные при анализе микроструктуры на оптическом микроскопе (см. рис. 3).

Применяемый в работе метод пропитки пористых заготовок расплавом кремния через поры жертвенных образцов позволяет получить высокоплотные ($\rho_{отн} = 99,0$ %) материалы на основе карбида бора, которые, предположительно, будут обладать повышенным уровнем механических характеристик по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии пропитки избыточным количеством кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. За счет пропитки пористых заготовок ($B_4C + C$) и ($B_4C + Si + C$) расплавом кремния через поры жертвенных образцов состава (SiC + C) получены высокоплотные материалы ($\rho_{отн} = 99,0$ %) с низкой пористостью ($\Pi = 0,9$ %).

2. Структура полученных материалов представлена крупными зернами карбида бора, близкими по размеру к исходным, что характеризует

их меньшую растворимость в кремниевом расплаве по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии пропитки избыточным количеством кремния.

3. Предложенный метод спекания позволяет получать керамику на основе карбида бора с пониженным содержанием свободного кремния и

фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$, что упрочняет материал и, как следствие, повышает уровень его механических свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-00863\17.

Библиографический список

1. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. C. Murthy // *Int. Mater. Rev.* — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40.
2. **Larsson, P.** Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives / P. Larsson, N. Axen, S. Hogmark // *J. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35, № 14. — P. 3433–3440.
3. **Cho, N.** Density- and hardness-optimized pressureless sintered and post-hot isostatic pressed B_4C / N. Cho, Z. Bao, R. F. Speyer // *J. Mater. Res.* — 2005. — Vol. 20, № 8. — P. 2110–2116.
4. **Du, X.** Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide / X. Du, Z. Zhang, Y. Wang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 98, № 5. — P. 1400–1406.
5. **Chae, J. H.** Mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by a hot-press sintering / J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, K. H. Kim // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 46, № 1. — P. 81–85.
6. **Lee, H.** Pressureless sintering of boron carbide / H. Lee, R. F. Speyer // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 86, № 9. — P. 1468–1473.
7. **Zhang, C. P.** Studies on the RBBC ceramics fabricated by reaction bonded SiC / C. P. Zhang, H. Q. Rue, X. Y. Yue, W. Wang // *Rare Metal Mater. Eng.* — 2011. — Vol. 40. — P. 536–539.
8. **Barick, P.** Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiagarajan // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39, № 1. — P. 763–770.
9. **Zhang, C.** Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide pre-forms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 18681–18691.
10. **Голубева, Н. А.** Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 10. — P. 42–46.
11. **Golubeva, N. A.** Study of reaction-bonded boron carbide properties / N. A. Golubeva, L. A. Plyasunkova, I. Yu. Kelina [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 414–418.
12. **Li, X.** Reaction-bonded B_4C with high hardness / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2016. — Vol. 13, № 3. — P. 584–592.
13. **Wang, Y.** The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC / Y. Wang, S. Tan, D. Jiang // *Carbon.* — 2004. — Vol. 42, № 8. — P. 1833–1839.
14. **Margiotta, J. C.** Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J. C. Margiotta, D. Zhang, D. C. Nagle, C. E. Feeser // *J. Mater. Res.* — 2008. — Vol. 23, № 5. — P. 1237–1248.
15. **Xu, S.** Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform / S. Xu, G. Qiao, D. Li [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29, № 11. — P. 2395–2402.
16. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // *Glass and Ceramics.* — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
17. **Hayun, S.** The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2009. — Vol. 6, № 4. — P. 492–500.
18. **Mallick, D.** Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1667–1669.
19. **Wang, Y.-X.** The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si / Y.-X. Wang, Sh.-H. Tan, D.-L. Jiang // *Ceram. Int.* — 2004. — Vol. 30, № 3. — P. 435–439.
20. **Hayun, S.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 1007–1014.
21. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // *Adv. Appl. Ceram.* — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — P. 301–310.
22. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // *Glass and Ceramics.* — 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. ■

Получено 09.07.17

© С. Н. Перевислов, П. В. Щербак,
М. В. Томкович, 2018 г.

Пэньфэй Ван^{1,2}, Худун Ло³ (✉), Сай Вэй⁴, Чжипэн Се⁴, Цзялинь Сунь¹

¹ Университет науки и технологии Пекина, отделение материаловедения и инжиниринга, г. Пекин, Китай

² Компания SUMEC International Technology Co., Ltd, г. Нанкин, Китай

³ Ляонинский университет науки и технологии, отделение высокотемпературных материалов и инжиниринга магнезиальных ресурсов, г. Аньшан, Китай

⁴ Университет Цинхуа, факультет материаловедения и инжиниринга, главная лаборатория новых видов керамики и тонкой обработки, г. Пекин, Китай

УДК 666.762.14:621.039.542.33(510)

ПЛОТНАЯ МУЛЛИТОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ (SPS), И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ТЕРМОУДАРЕ

Описано влияние сырья, его температуры спекания, гранулометрического состава и содержания Al_2O_3 на уплотнение муллитовой керамики. Для оценки термостойкости образцов их подвергли воздействию тепловых циклов. Исследована микроструктура образцов для оценки влияния на нее различных параметров и термоударов. Установлено, что прочность на изгиб образцов возрастает по мере снижения их плотности за счет увеличения количества пустот, которые снимают напряжения. Обнаружено, что осаждение тридимита неблагоприятно влияет на термостойкость образцов.

Ключевые слова: муллитовая керамика, электроимпульсное плазменное спекание (SPS), стойкость к термоудару.

Муллит — соединение твердого раствора, являющееся единственной стабильной фазой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при комнатной и высоких температурах. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ существует узкая область муллитовой фазы, состав которой находится между $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Кристаллы муллита имеют удлиненную призматическую форму. Они смещены относительно друг друга, что препятствует уплотнению муллита во время спекания. Электроимпульсное плазменное спекание (sparkling plasma sintering — SPS) — это особый метод спекания, в ходе которого используют постоянный ток высокой плотности. Ток активизирует призматические зерна муллита, в результате чего продолжительность его спекания значительно снижается, а степень уплотнения улучшается [1, 2].

Структура муллита, состоящая из призматических зерен, сцепленных друг с другом, обладает высоким показателем сопротивления ползучести, отличной химической стабиль-

ностью, низким ТКЛР и повышенной термостойкостью. Муллитовая керамика широко используется при высоких температурах, но ее механические свойства при комнатной температуре неудовлетворительны [3], поэтому многие исследователи пытаются улучшить их путем введения в состав керамики вторичных фаз [4–11] или спекающих агентов [12–14]. Однако термостойкость муллита мало исследована.

Авторы настоящей статьи исследовали термостойкость муллитовых образцов. Образцы были изготовлены из муллита с различными гранулометрическим и химическим составами с применением SPS. Для получения полного представления о поведении образцов в условиях термоудара исследовали их фазовый состав и микроструктуру.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовали два типа муллитового порошка (табл. 1), полученных электроплавкой. В результате различной продолжительности помола (3 и 12 ч) был получен разный зерновой состав материала. Для сведения к минимуму попадания загрязнений в процессе помола использовали нейлоновую емкость и шары из Al_2O_3 . В емкость помещали 40 г порошка и



Худун Ло

E-mail: luoxudongs@aliyun.com

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

Порошок	Размер частиц (d_{50}), мкм	Содержание, %	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃
1#	~67,70	33,51	66,70
2#		59,59	37,84

40 г шаров, а также этиловый спирт в качестве диспергирующего агента. Молотые порошки были уплотнены с помощью SPS на установке SPS-1050T (Sumitomo, Япония) с графитовым пуансоном. Ниже 1000 °C осуществлялось давление усилием 20 МПа, затем давление постепенно нарастало и достигало при температуре спекания 50 МПа. Образцы нагревали до 600 °C со скоростью 150 °C/мин, а затем до температуры спекания со скоростью 100 °C/мин. Продолжительность выдержки при температуре спекания 7 мин. Затем спеченные образцы подвергались обезуглероживанию при 800 °C в течение 15 ч.

Плотность и открытую пористость образцов определяли методом Архимеда. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе D8 Advance A25 (Bruker, Германия), для исследования микроструктуры образцов использовали растровый электронный микроскоп (SEM) JSM 7001F. Прочность на изгиб была замерена на испытательной машине AG-IC 20kN (Shimadzu, Япония). Испытуемые образцы размерами 2×3×10 мм были вырезаны из спеченных образцов, а затем отшлифованы. Термоудары проводили при выдерживании образцов при 800 °C с последующим охлаждением в воде. Всего было осуществлено 3 термоудара. После термоударов измеряли предел прочности образцов при изгибе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика порошка

На рис. 1, а показан гранулометрический состав порошка после помола в шаровой мельнице в течение разного времени. Гранулометрический состав определяли методом лазерного рассеивания на приборе Malvern Mastersizer 2000. Известно, что после помола в шаровой мельнице можно получить наименьший средний размер частиц (см. рис. 1, а). На рис. 1, б показан гранулометрический состав порошка разного состава. Следует отметить, что результаты, показанные на рис. 1, а и б, примерно одинаковы.

На рис. 2 показаны рентгенограммы порошков 1# и 2#. Заметно более низкое содержание Al₂O₃ в порошке 2# приводит к образованию тридимита, который не обнаруживается в порошке 1#. Это обусловлено уменьшением растворимости SiO₂ по мере снижения температуры: в ходе быстрого охлаждения, которое применяется в промышленных условиях, осаждается метастабильный тридимит (стабилен в диапазоне 870–1470 °C).

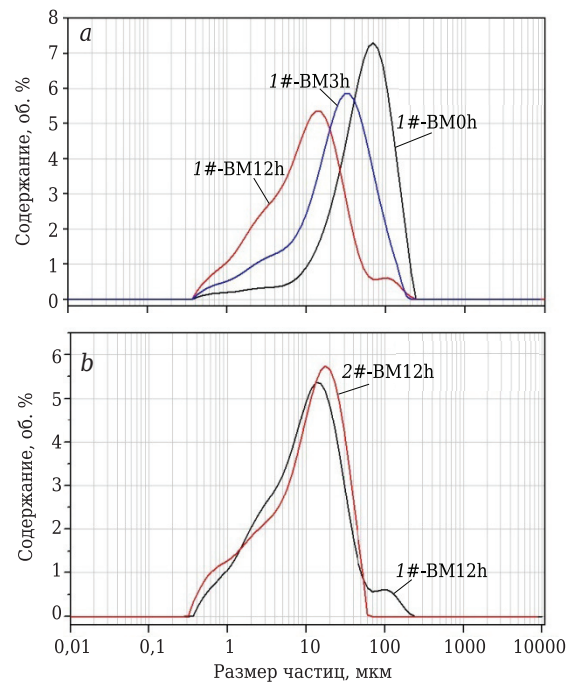


Рис. 1. Гранулометрический состав муллитовых порошков: а — порошок 1# до (1#-BM0h) и после помола в течение 3 и 12 ч (1#-BM3h и 1#-BM12h); б — порошки 1# и 2# разного состава после помола в течение 12 ч (1#-BM12h и 2#-BM12h)

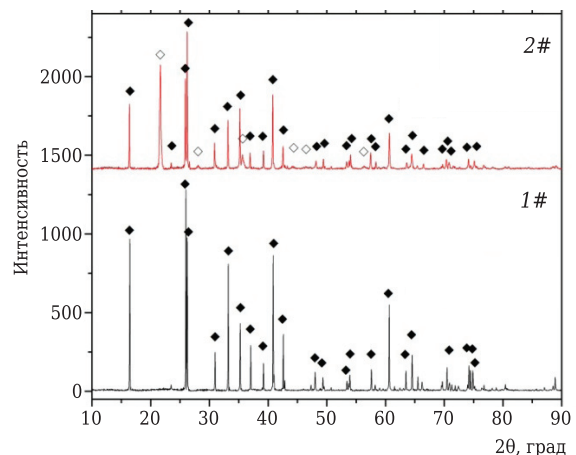


Рис. 2. Рентгенограммы порошков 1# и 2#: ♦ — муллит; ○ — тридимит

Влияние температуры обжига образцов, их зернового состава и содержания Al₂O₃ на уплотнение

В табл. 2 приведено влияние температуры спекания, зернового состава и содержания Al₂O₃ на плотность и пористость образцов (при теоретической плотности муллита 3,16 г/см³). В ходе спекания температура является наиболее значимым фактором. По мере повышения температуры спекания пористость образцов снижается линейно от 25,97 до 2,90 %, т. е. на 11,5 % на каждые 100 °C. Что касается влияния зернового состава, то при 1400 °C пористость образцов снижается незначительно (на 0,86 %) по мере того, как размер зерна уменьшается от 58,39 до 27,24 мкм, а пористость на 7,3 % при снижении размера зерна

Таблица 2. Плотность и пористость опытных образцов в зависимости от их температуры спекания, зернового состава и содержания Al_2O_3

Температура спекания, °C	Содержание Al_2O_3 , %	d_{50} , мкм	Плотность, г/см ³	Пористость, %
<i>Влияние температуры спекания</i>				
1400	66,70	58,39	2,34	25,97
1550	66,70	58,39	2,89	8,67
1600	66,70	58,39	3,07	2,90
<i>Влияние размера частиц</i>				
1400	66,70	58,39	2,34	25,97
1400	66,70	27,24	2,37	25,11
1400	66,70	10,80	2,60	17,81
<i>Влияние содержания Al_2O_3</i>				
1400	66,70	10,80	2,60	17,81
1400	37,84	11,75	2,77	12,20

от 27,24 до 10,80 мкм. Имеется критический размер зерна, ниже уровня которого он начинает сильно влиять на пористость образцов. Следовательно, для изготовления плотной муллитовой керамики следует использовать тонкомолотый порошок. Содержание Al_2O_3 также является важным фактором в процессе уплотнения образцов. Муллит обладает узким диапазоном состава. Отклонение снижает температуру активации, т. е. пористость при одинаковой температуре спекания.

Идентификация фаз и их анализ

Как указано выше, сырой порошок полностью состоит из муллита (образец 1#) или частично из тридимита (образец 2#), поэтому заметных фазовых трансформаций не происходит. Однако в диа-

пазонах $2\theta = 20 \div 23$ град и $2\theta = 25 \div 27$ град (рис. 3) образцы, спеченные при 1400 °C, демонстрируют пики тридимита, в то время как в остальных образцах и в сыром порошке (1#-BM0h) пики тридимита отсутствуют (см. рис. 3, a, b, c). Осаждение тридимита вызвано относительно медленным охлаждением после спекания при 1400 °C по сравнению с быстрым охлаждением при спекании при 1550 или 1600 °C. Скорость охлаждения тесно связана с разницей температур образца и охлаждающей воды: большая разница между этими температурами дает быструю скорость охлаждения. С другой стороны, как видно из рис. 3, d, e, f, наблюдается заметная разница в высоте двух пиков муллита во всех спеченных образцах; у сырого порошка это не обнаруживается.

Различие рентгенограмм спеченных образцов и сырого порошка объясняется преобладающим направлением роста кристаллов муллита. Известно, что в ходе спекания преобладает рост кристаллов по плоскости (210), а не по плоскости (120) [15], однако это уникальное свойство спеченных образцов не наблюдается после термообработки.

Механические свойства

На рис. 4 показано влияние термоударов на предел прочности при изгибе образцов. Точно таким же образом все образцы, подвергнутые термоудару, теряют прочность. Уплотнение образцов приводит к значительному снижению их предела прочности при изгибе. При высокотемпературной эксплуатации присутствие тридимита в муллитовой матрице отрицательно влияет на стабильность всей системы.

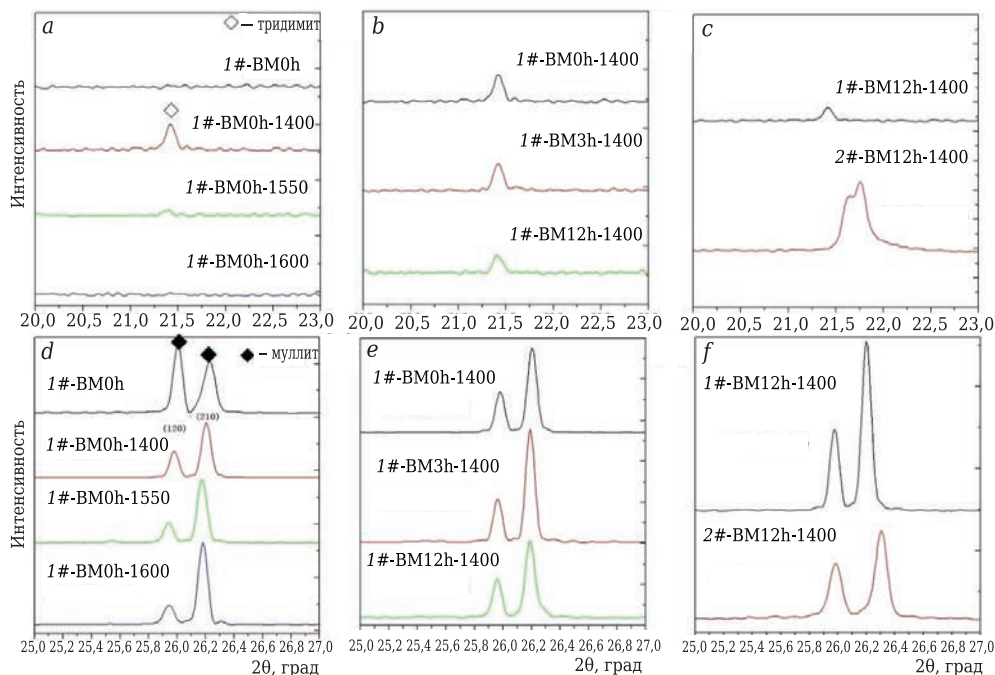


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм сырого порошка (1#) и спеченных образцов (1# и 2#) в интервалах $2\theta = 20 \div 23$ град (a, b, c) и $2\theta = 25 \div 27$ град (d, e, f): a, d — сырой порошок (1#-BM0h) и образцы, спеченные при различных температурах; b, e — образцы 1#-BM0h-1400 разного зернового состава, спеченные при 1400 °C; c, f — образцы 1#-BM12h-1400 и 2#-BM12h-1400 с разным содержанием Al_2O_3 из порошка, молотого 12 ч, спеченные при 1400 °C

Термоудары воздействуют также на фазовый состав образцов (рис. 5). Из рентгенограмм образца 1#-BM12h-1400 до и после воздействия термоударов (см. рис. 5, а) видно, что пик тридимита после термоударов исчезает. Таким образом, подтверждается вывод об осаждении тридимита. Однако при низком содержании Al_2O_3 (37,84 %) после достижения предельного осаждения тридимита быстрое охлаждение в процессе термоударов не способствует образованию метастабильного муллита. С другой стороны, различия в высоте двух пиков муллита полностью меняются до и после термоударов (за исключением образца с низким содержанием Al_2O_3). После термоударов явная разница в высоте двух пиков исчезает (см. рис. 5, б), а рентгенограмма образца после термообработки становится очень похожей на рентгенограмму сырого порошка (см. рис. 3, д). Это результат дробления зерна во время термообработки, что ведет к значительному снижению прочности. У образца с низким содержанием Al_2O_3 эти процессы протекают менее выражено. Рентгенограмма с разной высотой пиков муллита в образце 2#-BM12h-1400 (см. рис. 5, б) совпадает с рентгенограммой сырого порошка (см. рис. 3, д). Это означает, что осаждение тридимита в ходе спекания отрицательно влияет на рост кристаллов муллита. Поэтому образец 2#-BM12h-1400 не выдержал испытания термоударами (см. рис. 4).

Микроструктура

Из рис. 6, а, б, с видно, что более высокая температура спекания образца обуславливает более высокую степень его уплотнения. Из рис. 6, а, д, е становится ясным влияние размера частиц при одинаковом составе материала: более мелкие частицы порошка способствуют возникновению более мелкозернистой и более плотной микроструктуры. Из рис. 6, е, ф можно судить о влиянии состава на микроструктуру: низкое содержание Al_2O_3 способствует осаждению тридимита в матрицу, что препятствует росту кристаллов мул-

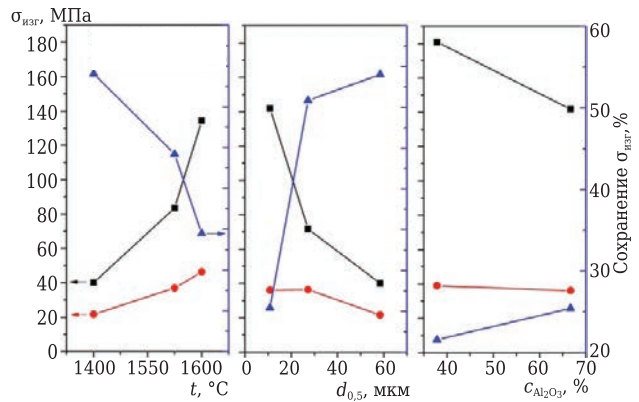


Рис. 4. Влияние термоударов на предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ образцов в зависимости от температуры t , зернового состава $d_{0,5}$ и содержания Al_2O_3 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: ■ — до термоудара; ● — после термоудара; ▲ — сохранение $\sigma_{\text{изг}}$

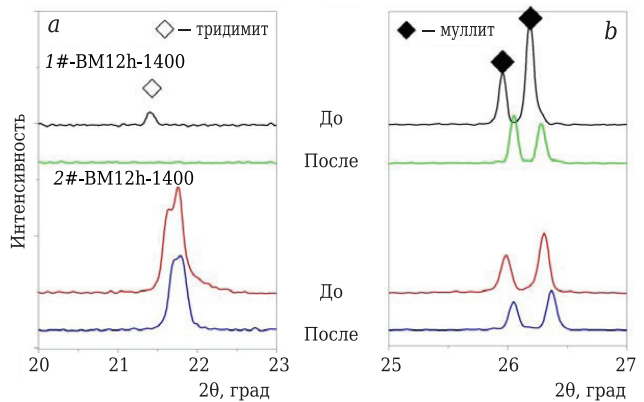


Рис. 5. Примеры различий рентгенограмм образцов до и после термоударов: а — осаждение тридимита; б — ориентирование зерен

лита и снижает термостойкость образцов. При сравнении микроструктуры образцов до и после термоударов (рис. 7, а, б) обнаруживаются микротрещины и фрагментация зерен, что отрицательно влияет на прочность материала.

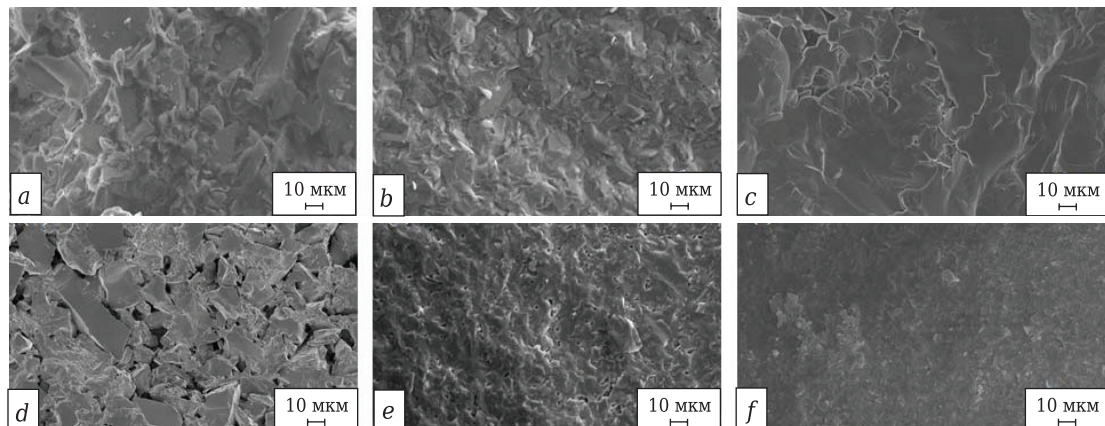


Рис. 6. SEM-микрофотографии поверхности излома образцов муллита до воздействия термоударов: а — 1#-BM0h-1400; б — 1#-BM0h-1550; в — 1#-BM0h-1600; д — 1#-BM3h-1400; е — 1#-BM12h-1400; ф — 2#-BM12h-1400

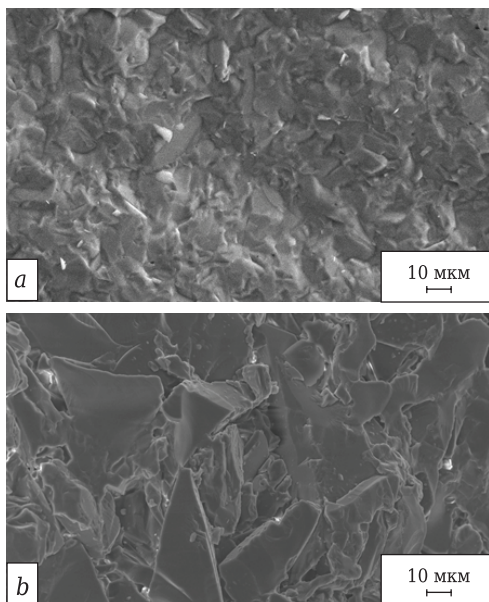


Рис. 7. SEM-микрофотографии поверхности излома образца 1#-BM0h-1550 до (a) и после воздействия термоударов (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температура спекания муллита, его гранулометрический состав и содержание Al_2O_3 заметно влияют на уплотнение муллитовой керамики. Тем-

пература спекания является наиболее важным фактором, влияющим на плотность, направление роста кристаллов и механические свойства образцов. Температура спекания влияет также на фазовый состав образцов при разной скорости охлаждения, что предопределяет осаждение тридимита.

Воздействие термоударов на муллитовые образцы ведет к снижению их прочности. Более низкий предел прочности при изгибе наблюдается у образцов, спеченных при более низких температурах и имеющих более мелкий размер зерна. Это означает, что более низкая плотность образцов способствует повышению их термостойкости, так как имеющиеся в структуре образцов пустоты дают возможность сброса напряжений. Однако после воздействия термоударов потеря прочности у образцов с более низким содержанием Al_2O_3 оказалась выше, чем у образцов с более высоким содержанием Al_2O_3 . Термоудары привели также к сильному повреждению микроструктуры, включая разрушение кристаллов и возникновение дефектов в матрице. Таким образом, тридимит отрицательно воздействует на термостойкость всей системы.

Поддержка данному исследованию была оказана Национальным фондом Китая по поддержке естественных наук (грант 51402143).

Библиографический список

1. **Omori, M.** Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / *M. Omori* // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2000. — Vol. 287. — P. 183.
2. **Orru, R.** Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / *R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci* [et al.] // *Mater. Sci. Eng. R: Reports.* — 2009. — Vol. 63. — P. 127.
3. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite — review / *H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28. — P. 329.
4. **Rendtorf, N. M.** Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS / *N. M. Rendtorf* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40. — P. 4461.
5. **Weibel, A.** Toughened carbon nanotube-iron-mullite composites prepared by spark plasma sintering / *A. Weibel* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 5513.
6. **Gao, L.** Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite Nano-composite prepared by spark plasma sintering / *L. Gao* [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2002. — Vol. 334. — P. 262.
7. **De Sola, Esther Ruiz.** Solubility and microstructural development of TiO_2 -containing $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ mullites obtained from single-phase gels / *Esther Ruiz de Sola* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 27. — P. 2647.
8. **Gao, L.** Mechanical properties and microstructure of nano-SiC- Al_2O_3 composites densified by spark plasma sintering / *L. Gao* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 19. — P. 609.

9. **Khor, K. A.** Spark plasma reaction sintering of ZrO_2 /mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders / *K. A. Khor* [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2003. — Vol. 339. — P. 286.
10. **Zhou, M. H.** Sintering of mullite-alumina composites from diphasic precursors / *M. H. Zhou* // *Ceram. Int.* — 1999. — Vol. 25. — P. 325.
11. **Wang, Y.** Effects of sintering temperature on mechanical properties of 3D mullitefiber (ALF FB3) reinforced mullite composites / *Y. Wang* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 9229.
12. **Doni Jayaseelan, D.** Pulse electric current sintering and microstructure of industrial mullite in the presence of sintering aids / *D. Doni Jayaseelan* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2004. — Vol. 30. — P. 539.
13. **Dong, Y. C.** Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition / *Y. C. Dong* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31. — P. 687.
14. **Doni Jayaseelan, D.** Sintering and microstructure of mullite-Mo composites / *D. Doni Jayaseelan* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 22. — P. 1113.
15. **Singh, M.** Depth-profiling of phase composition and preferred orientation in graded alumina/mullite/aluminium-titanate hybrid using X-ray and synchrotron radiation diffraction / *M. Singh, I. M. Low* // *Mater. Res. Bull.* — 2002. — Vol. 37. — P. 1279. ■

Получено 24.11.16

© Пэньфэй Ван, Худун Ло, Сай Вэй, Чжипэн Се, Цзялинь Сунь, 2018 г.

Пер. — **С. Н. Клявлиня**
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

К. Т. Н. Д. А. Иванов¹ (✉), К. Т. Н. А. И. Ситников², Г. Е. Вальяно³,
Д. Т. Н. С. Д. Шляпин¹

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

²ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

³ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Россия

УДК 666.3:546.62-3]:621.7.029

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМООКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПОРОШКОВОЙ ЗАГОТОВКИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЕЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Исследован процесс формирования мелкокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки (ПЗ) в результате ее фильтрационного горения (ФГ) на воздухе. В качестве активатора ФГ использовали тонкомолотое натрийсиликатное стекло (1 об. %), вводимое в состав ПЗ. Зафиксировано, что после завершения ФГ по всей поверхности образца образуется мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие толщиной 30–50 мкм с размерами кристаллов 0,1–2,0 мкм. Свойства образцов: плотность 2,3 г/см³, открытая пористость 15 %, предел прочности при изгибе 120 МПа, трещиностойкость 3,6 МПа·м^{1/2}, твердость по Бринеллю 32.

Ключевые слова: алюмооксидное покрытие, порошковая заготовка (ПЗ), тонкомолотое натрий-силикатное стекло, реакционное спекание, фильтрационное горение (ФГ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), газотранспортные реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Создание на поверхности изделий различных покрытий, в том числе оксидных, модифицирует их поверхностный слой, придавая ему совокупность полезных эксплуатационных свойств, например таких, как высокая износостойкость, твердость, трещиностойкость, прочность, жаростойкость и химическая стойкость по отношению к различным агрессивным средам. Такие покрытия обеспечивают также «залечивание» поверхностных микродефектов и восстановление изношенных и поврежденных рабочих поверхностей деталей после определенного периода их использования.

Широко известны различные методы газотермического напыления оксидных покрытий [1, 2], для которых изучены теоретические аспекты и разработано современное оборудование. Для формирования алюмооксидного

покрытия на деталях из алюминиевых сплавов применяется способ микродугового оксидирования, при котором образование оксидного слоя происходит после подачи напряжения на электроды, одним из которых является обрабатываемая деталь, а другим — электролит [3, 4].

Имеются сведения о технологии газотранспортных СВС-покрытий [5]. В данном случае в состав СВС-шихты, включающей компоненты (А + В), реагирующие между собой с экзотермическим эффектом, дополнительно вводят легко сублимирующую при нагреве галогеносодержащую добавку G, пары которой выполняют функцию газотранспортного вещества. Тогда для получения СВС-покрытия на изделии его помещают в объем составленной шихты и производят ее зажигание. В результате на начальной стадии в зоне прогрева волны горения происходит образование газообразных соединений — галогенидов AG и BG, обтекающих поверхность изделия. На последующей стадии вследствие значительного повышения температуры горения летучие галогениды разлагаются. При этом компоненты А и В конденсируются по поверхности изделия и реагируют с образованием



Д. А. Иванов
E-mail: dali_888@mail.ru

соединения АВ. Указано также [5], что таким методом могут быть получены покрытия из боридов, силицидов и интерметаллидов толщиной 5–150 мкм.

В рамках данной работы исследовали процесс формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки (ПЗ) при ее фильтрационном горении (ФГ), которое является разновидностью СВС-процесса [5]. Кроме того, изучены физико-механические свойства полученных образцов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изготовления алюминиевой ПЗ использовали алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494) с чешуйчатой формой частиц, покрытых тонким слоем стеарина. Предварительно пудру термообработывали на воздухе при 350 °С в течение времени, необходимого для выжигания стеарина и его замены на пассивирующую алюмооксидную пленку. Размеры чешуйчатых частиц, согласно данным электронно-микроскопического анализа, составляли 10–100 (длина), 5–50 (ширина) и менее 1 мкм (толщина) (рис. 1). В состав полученной алюминиевой пудры вводили тонкомолотое натрийсиликатное оконное листовое стекло ($V = 1\%$) из расчета на объем смеси. Измельчение стеклобоя проводили в планетарной мельнице и получали стеклянные частицы, линейные

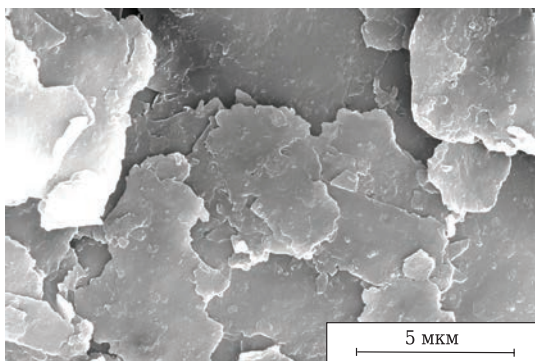


Рис. 1. Чешуйчатые частицы алюминиевой пудры ПАП-2

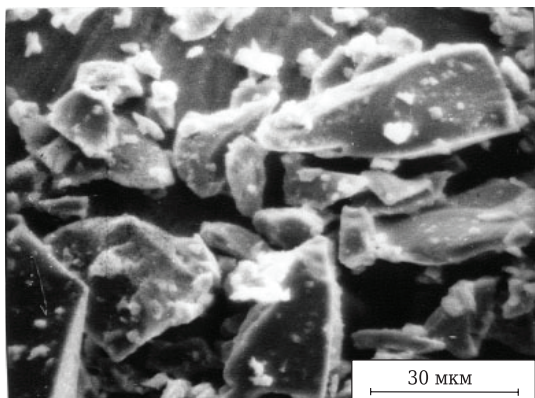


Рис. 2. Частицы тонкомолотого натрийсиликатного стекла

размеры которых укладываются в интервал значений 5–50 мкм (рис. 2). Химический состав стекла, мас. %: SiO_2 71,8–72,4, Na_2O 14,5–14,9, CaO 6,4–6,8, MgO 3,9–4,3, Al_2O_3 1,8–2,2, K_2O 0,5–1,5, SO_3 0,3–0,4, Fe_2O_3 не более 0,2 [6].

Сухое смешивание алюминиевой пудры с добавкой тонкомолотого натрийсиликатного стекла производили в смесителе барабанного типа. ПЗ получали прессованием смеси под давлением 200 МПа. Реакционное спекание ПЗ, сопровождающееся формированием на ее поверхности мелкокристаллического алюмооксидного покрытия, проводили на воздухе (температура в печи t_p 800 °С, выдержка t_v 23 мин) в режиме ФГ.

Фазовый состав материалов исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 (излучение Cu K_α) по стандартной методике, структуру — на электронном микроскопе Hitachi-F405A с поверхности излома образцов. Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили с использованием микроанализатора Stereoscan S4-10. Предел прочности при изгибе определяли на призматических образцах размерами 8×8×50 мм, используя трехточечную схему нагружения при скорости деформирования 1 мм/мин. Трещиностойкость (по параметру K_{Ic}) определяли при тех же условиях, используя призматические образцы (8×8×50 мм) с боковым надрезом длиной 0,5 от высоты, радиус кривизны надреза 50 мкм. Твердость по Бринеллю (ГОСТ 9012) определяли путем вдавливания шарового индентора диаметром 2,5 мм под нагрузкой 306,5 Н при выдержке под нагрузкой 10 с. Плотность, открытую пористость и относительную линейную усадку образцов рассчитывали по общепринятой методике [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности реакционного спекания ПЗ в режиме ФГ. Следует отметить, что технологические факторы, используемые для получения ПЗ (V , P), и температурно-временные параметры реакционного спекания (t_p , t_v , рис. 3), обеспечивающие формирование на ее поверхности мелкокристаллического алюмооксидного покрытия, были установлены экспериментально. Можно представить, что поровое пространство ПЗ образовано сообщающимися щелевидными воздушнонаполненными порами за счет неплотного прилегания чешуйчатых частиц алюминиевой пудры. Оно может рассматриваться в качестве некой «фильтрационной» порошковой системы. Механизм ФГ описан в статье [8].

При нагреве ПЗ до 550 °С инициируется экзотермическая реакция горения алюминия



Реакция (1) осуществляется за счет диффузии кислорода воздуха к алюминию через по-

верхностные оксидные пленки алюминиевых чешуйчатых частиц (первая стадия ФГ). Ее начало фиксируется по свечению поверхности образца и последующему увеличению яркости свечения по мере распространения фронта горения от поверхности внутрь его объема. Максимальная яркостная температура образца, измеренная пирометром, составляла 1500 °C ($T_{1\max}$). Затем фиксируется снижение яркостной температуры (примерно до 900 °C) вследствие накопления в порах алюмооксидной фазы продукта реакции (1), снижающей проницаемость образца для газообразного окислителя — кислорода воздуха. В данном случае при повышении температуры образца выше температуры плавления алюминия перегретый алюминиевый расплав в объеме чешуйчатых частиц удерживался поверхностными оксидными пленками и его растекания не наблюдалось. Кроме того, этот факт связан с аномально высокой вязкостью данного расплава, насыщенного синтезируемой алюмооксидной фазой.

Далее, через интервал времени τ_{1-2} инициируется экзотермическая реакция взаимодействия алюминия с SiO_2 (вторая стадия ФГ), входящим в состав натрийсиликатного стекла:



Наличие временного интервала τ_{1-2} обусловлено необходимостью затраты времени на размягчение частиц натрийсиликатного стекла, их растекания в некоторых локальных областях поверхности оксидных пленок, содержащихся на алюминиевых чешуйчатых частицах, а также растворения этих оксидных пленок расплавом стекла — расплав алюминия инициируется реакция (2). В результате на кривой 2 (см. рис. 3) фиксируется второй температурный максимум ($T_{2\max}$), соответствующий яркостной температуре 1800 °C. При этом вследствие дополнительного разогрева и термического расширения образца происходит возрастание его газопроницаемости, в результате чего возможно возобновление реакции (1). С течением времени реакции (1) и (2) затухают и яркостная температура спекаемой ПЗ выравнивается с температурой внутри печного пространства (точка K на кривой режима спекания обозначает окончание τ_n).

Специфика формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на ПЗ в процессе ФГ. На протяжении второй стадии ФГ визуально наблюдали газовыделение из образца и нарастание на его поверхности черного покрытия (рис. 4, поз. 6). В условиях эксперимента установить состав выделяющихся газов представлялось возможным только косвенным путем: их конденсацией на кварцевой подложке 4 и последующим рентгенофазовым анализом конденсата (поз. 7, 7a и 8). При этом

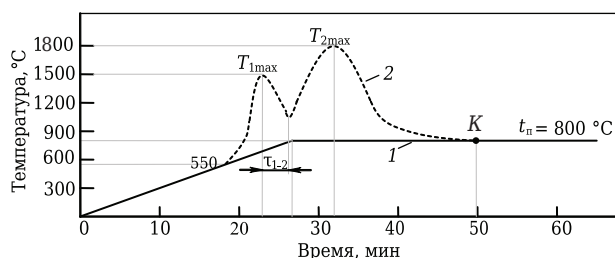


Рис. 3. Температурно-временные параметры реакционного спекания ПЗ в режиме ФГ: 1 — кривая изменения температуры в печном пространстве, построенная по показаниям термопары; 2 — кривая изменения яркостной температуры поверхности образца, построенная по показаниям пирометра (остальные обозначения — в тексте)

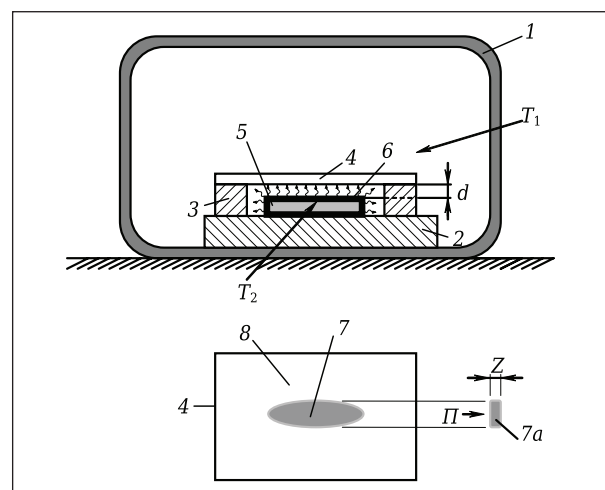


Рис. 4. Схематическое изображение процесса конденсации на кварцевой подложке газообразных продуктов, выделяющихся из образца при ФГ: 1 — муфельная печь; 2 — подставка из пенокорунда; 3 — прокладки из пенокорунда; 4 — подложка из SiO_2 ($d = 1 \div 2$ мм); 5 — сечение образца; 6 — мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие; 7 — зона конденсата пластинчатой формы; 7a — пластинчатый конденсат, отделенный от подложки ($Z = 0,2 \div 0,3$ мм); П — поверхность, прилегающая к подложке; 8 — зона мелкодисперсного конденсата; T_1 , T_2 — температура в печном пространстве и яркостная температура образца соответственно; стрелками показано направление газовыделения

учитывали, что фазовый состав конденсата и выделяющихся газообразных продуктов может различаться вследствие взаимодействия последних с воздушной атмосферой и материалом подложки.

Для нивелирования первого фактора зазор между образцом и подложкой устанавливали минимальным ($d = 1 \div 2$ мм) для уменьшения длительности пребывания выделяющихся газов в контакте с атмосферным воздухом. Вторым фактор считали допустимым, полагая, что по фазовому составу конденсата (продукта реакции между выделяющимися газами и подложкой) можно судить о составе выделяющихся газов. Следует отметить также, что направление и ин-

тенсивность переноса газообразных продуктов от образца к кварцевой подложке определяется температурным градиентом ($T_2 > T_1$), где T_2 — яркостная температура образца, максимальное значение которой 1800 °С; T_1 — температура в печном пространстве, измеренная по показанию термопары 800 °С.

Визуально осажденный на подложке конденсат был представлен двумя ярко выраженными зонами: центральной 7 серого цвета и периферийной 8 белого цвета. Конденсат 7а центральной зоны 7 имел пластинчатую структуру и легко отделялся от кварцевой подложки, оставляя в зоне отделения углубление соответствующей формы. Конденсат периферийной зоны 8 представлял собой мелкодисперсные частицы, связанные с кварцевой подложкой. По данным РФА, конденсат 7а зоны 7 с поверхности П, прилегающей к кварцевой подложке, представлен следующими фазами, об. %: Si (59), α - Al_2O_3 (32), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3), Na_2CO_3 (6). Результаты ЛРСА также показывают преимущественное содержание Si с поверхности П. Конденсат зоны 8 имел следующий фазовый состав, об. %: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 43, Na_2SiO_3 13, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 24, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 13, SiO_2 кварц 7.

Полученные данные позволяют сделать предположение, что газовыделение обусловлено испарением алюминия, так как упругость пара в интервале 1527–2027 °С достаточно высока и составляет от 245 до $164 \cdot 10^2$ Па [9]. Кроме того, возможно выделение перегретого пара Na_2O , поскольку температура кипения оксида натрия составляет 1350 °С [10] ($T_{2\text{max}} = 1,33 \cdot T_{\text{кип}} \text{Na}_2\text{O}$). Тогда преимущественное содержание Si в зоне 7 свидетельствует о реакции восстановления кремния из кварца парами алюминия: $4\text{Al}_{\text{пар}} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$. При этом основной состав зоны 8 формируется вследствие взаимодействия материала подложки с парами Na_2O , в результате чего образуются сложные силикаты.

Следует отметить также, что ярко выраженная зональность конденсата (наличие центральной и периферийной зон) связана с различием упругости выделяющихся паров Al и Na_2O : упругость пара Na_2O при данной температуре существенно выше упругости пара Al, что определяет больший линейный размер зоны 8 по сравнению с зоной 7.

Данные РФА покрытия 6 показывают, что его фазовый состав представлен α - Al_2O_3 (100 об. %), а усредненный фазовый состав всего образца

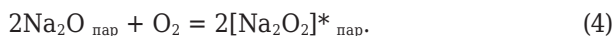
наряду с неокисленным алюминием включает различные модификации оксида алюминия, AlN и Si, а также содержит сложные силикаты (см. таблицу).

Главные физико-химические аспекты формирования мелкокristаллического алюмооксидного покрытия на поверхности ПЗ.

Поскольку покрытие на ПЗ представлено исключительно α - Al_2O_3 , следует предположить, что в его формировании участвуют только пары алюминия в поровом пространстве вблизи поверхности образца. Оно создает определенное сопротивление прохождению паров и задерживает их в поверхностном слое. В этом слое пары Al частично адсорбируются и взаимодействуют с газообразным окислителем — атомарным кислородом ($\text{O}^\cdot$). Образование паров алюминия представляется реакцией



Источником атомарного кислорода, по нашему мнению, является неустойчивый пероксидный комплекс $[\text{Na}_2\text{O}_2]^*$, образование которого возможно вследствие повышенного сродства к кислороду натрия, входящего в состав перегретого пара Na_2O . Натрий стремится повысить свою степень окисления, образуя неустойчивое парообразное соединение $[\text{Na}_2\text{O}_2]^*$:



Неустойчивый пероксидный комплекс разлагается с образованием паров оксида натрия и чрезвычайно реакционно-активного атомарного кислорода:



Таким образом, перегретый пар Na_2O осуществляет транспорт атомарного кислорода, который в поверхностном слое образца взаимодействует с адсорбированными в нем атомами парообразного алюминия. В результате образуются промежуточные летучие субоксиды (AlO и Al_2O), превращающиеся в конечном итоге в стехиометрический корунд в виде сконденсированной фазы:



Фазовый состав реакционно-спеченного материала в режиме ФГ

Проба	Содержание кристаллической фазы, об. %							
	Al	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	Si	AlN	Na_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{MgSiO}_2$
Порошковая, полученная измельчением образца*	54	34	4	2	2	2	1	1
Поверхность мелкокristаллического покрытия	—	100	—	—	—	—	—	—

* Указан усредненный фазовый состав.

Следует отметить, что возможность образования летучих субоксидов при горении алюминия показана в работе [11], а аналогичные газотранспортные реакции (6)–(9) реализуются при получении нитевидных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем окисления частиц алюминиевого порошка во влажном водороде [12, 13].

В условиях представленного эксперимента пары Na_2O играют роль катализатора окисления поверхности образца. Подтверждением особой функции этих паров при формировании мелкокристаллического алюмооксидного покрытия является невозможность получения такого покрытия при замене натрийсиликатного стекла на чистый SiO_2 в эквивалентном или любом другом количестве.

Структура и физико-механические свойства полученных образцов. Структура реакционно-спеченного в режиме ФГ образца (рис. 5) была зафиксирована с поверхности его поперечного излома. Толщина образовавшегося по всей его поверхности мелкокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия 4 составила 30–50 мкм, а размеры кристаллов 5 в его составе 0,1–2,0 мкм. Для образца характерна слоистая структура, сформированная за счет объединения окисированных чешуйчатых частиц 3 в многослойные агломераты 1, между которыми наблюдаются поры 2. Физико-механические свойства реакционно-спеченного материала образца в режиме ФГ приведены ниже:

Плотность ρ , г/см ³	2,3
Открытая пористость $P_{\text{отк}}$, %.....	15
Относительная линейная усадка $\Delta l/l_0$, %.....	3,5
Относительный прирост массы $\Delta m/m_0$, %.....	9
Предел прочности при изгибе σ , МПа.....	120
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	3,6
Твердость по Бринеллю HV	32

После завершения спекания наблюдаются прирост массы образца и его незначительная усадка. Прирост массы происходит вследствие накопления алюмооксидной фазы в поровом пространстве и на поверхности образца. Малая усадка образца может рассматриваться как результат частичной компенсации уменьшения линейных размеров образца его расширением вследствие синтеза силикатных фаз и алюмооксидной фазы, сопровождающегося увеличением объема. Полученный материал при относительно невысокой плотности обладает достаточно высокими показателями механических свойств ($\sigma_{\text{изг}}$ и K_{Ic}). Это объясняется, по-видимому, эффектом армирования структуры образца синтезируемой мелкокристаллической алюмооксидной фазой в его объеме и на поверхности.

Следует отметить, что мелкокристаллическое $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытие связано с пластичной основой. Поэтому при вдавливании в поверхность образца шарового индентора оно деформируется, но не разрушается сколом. При этом

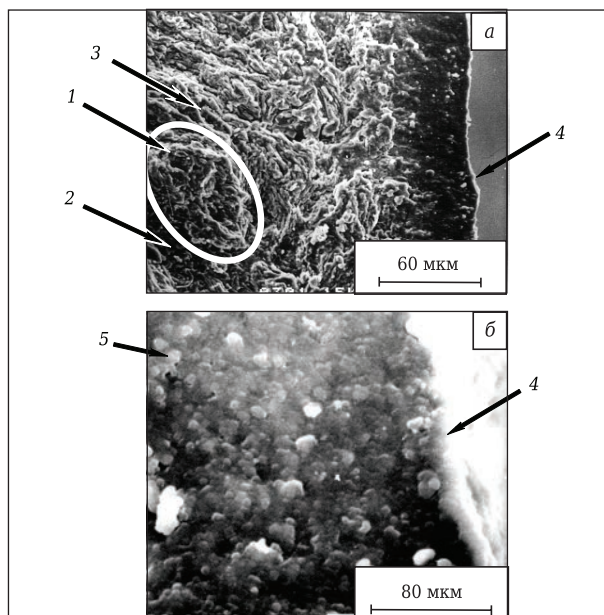


Рис. 5. Поверхность излома реакционно-спеченного образца в режиме ФГ: а — слоистые агломераты 1, поры 2, чешуйчатые частицы алюминия с поверхностной алюмооксидной фазой 3, мелкокристаллическое алюмооксидное покрытие 4; б — алюмооксидные кристаллы 5 в покрытии 4

фиксируется четкий отпечаток индентора и наблюдается только локальное хрупкое разрушение в виде кольцевых трещин (рис. 6).

Кроме того, благодаря сформированному $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытию твердость образца по Бринеллю соответствует твердости деформируемого алюминиевого сплава АМц [14].

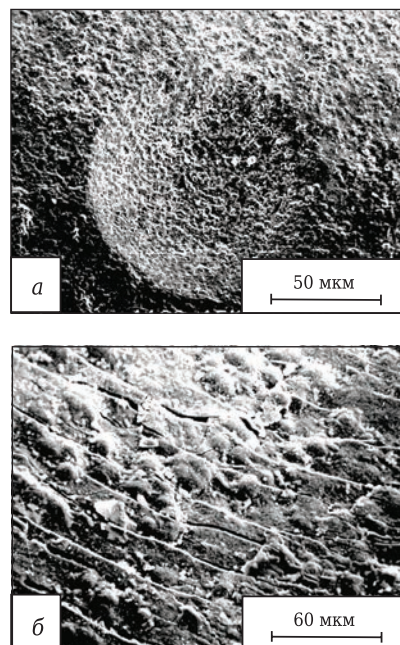


Рис. 6. Поверхность образца после вдавливания шарового индентора: а — отпечаток шарового индентора; б — кольцевые трещины в мелкокристаллическом алюмооксидном покрытии на поверхности отпечатка

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой ПЗ, содержащей 1 об. % тонкомолотого натрийсиликатного стекла, в результате ее ФГ на воздухе. Для получения ПЗ использовали алюминиевую пудру ПАП-2 после термообработки на воздухе при 350 °С в течение времени, необходимого для выжигания стеаринового покрытия с поверхности ее частиц и замены стеарина на пассивирующую алюмооксидную пленку. Тонкомолотое натрийсиликатное стекло вводили в состав алюминиевой пудры путем сухого смешивания, ПЗ получали прессованием полученной смеси.

Наблюдала две стадии ФГ: первая стадия инициировалась при 550 °С вследствие экзотермической реакции горения алюминия (максимальная яркостная температура 1500 °С), вторая — при 900 °С благодаря возбуждению экзотермической реакции взаимодействия алюминия с SiO₂, входящим в состав натрийсиликатного стекла (максимальная яркостная температура 1800 °С). Визуально зафиксировано, что на протяжении второй стадии ФГ происходят газовыделение из образца и нарастание на его поверхности покрытия черного цвета. Путем конденсации выделяющихся газообразных продуктов на кварцевую подложку и последующим

РФА конденсата установлено, что газовыделение обусловлено выделением паров Al и Na₂O.

Методом РФА показано, что фазовый состав сформированного покрытия соответствует α-Al₂O₃ (толщина покрытия 30–50 мкм, размеры кристаллов 0,1–2,0 мкм), а усредненный фазовый состав всего образца наряду с чистым алюминием (54 %) включает различные модификации Al₂O₃ (40 %), AlN (2 %) и Si (2 %), а также сложные силикаты (остальное).

Предложен механизм формирования мелкокристаллического α-Al₂O₃-покрытия, основанный на реализации последовательности газотранспортных реакций взаимодействия паров Al и атомарного кислорода с образованием летучих субоксидов AlO, Al₂O и в конечном итоге сконденсированной фазы — α-Al₂O₃. Основные физико-механические свойства полученных образцов: плотность 2,3 г/см³, открытая пористость 15 %, предел прочности при изгибе 120 МПа, трещиностойкость 3,6 МПа·м^{1/2}, твердость по Бринеллю 32.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Библиографический список

1. **Кудинов, В. В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. — М. : Металлургия, 1992. — 432 с.
2. **Балдаев, Л. Х.** Газотермическое напыление : уч. пособие под общ. ред. Л. Х. Балдаева / Л. Х. Балдаев, В. Н. Борисов, В. А. Вахалин [и др.]. — М. : Маркет ДС, 2007. — 344 с.
3. **Михеев, А. Е.** Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, В. В. Стацур / Вестник машиностроения. — 2003. — № 2. — С. 56–63.
4. **Кривоносова, Е. А.** Легирование через электролит при микродуговом оксидировании алюминия / Е. А. Кривоносова, А. И. Горчаков, Ю. В. Щербаков // Сварка и диагностика. — 2013. — № 4 — С. 13–15.
5. **Левашов, Е. А.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М. : Изд-во БИНОМ, 1999. — 176 с.
6. **Павлушкин, Н. М.** Стекло : справочник / Н. М. Павлушкин (ред.). — М. : Стройиздат, 1973. — 487 с.
7. **Лукин, Е. С.** Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. — М. : Стройиздат, 1986. — 272 с.
8. **Иванов, Д. А.** Особенности технологии и физико-механические свойства кермета Al₂O₃-Al со слоистой

структурой / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — № 3. — С. 23–29.

9. Металловедение алюминия и его сплавов : справ. изд. ; под ред. И. Н. Фридляндера. — М. : Металлургия, 1983. — 280 с.

10. Физико-химические свойства окислов : справ. изд. — 2-е изд., перераб. и доп. ; под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.

11. **Ильин, А. П.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А. П. Ильин, А. А. Громов. — Томск : изд-во Томского ун-та, 2002. — 154 с.

12. **Карпинос, Д. М.** Новые композиционные материалы / Д. М. Карпинос, Л. И. Тучинский, Л. Р. Вишняков. — Киев : Высшая школа, 1977. — 312 с.

13. **Иванов, Д. А.** Дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин. — М. : МГИУ, 2010. — 230 с.

14. **Арзамасов, Б. Н.** Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин [и др.]. — М. : изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. — 648 с. ■

Получено 02.10.17

© Д. А. Иванов, А. И. Ситников, Г. Е. Вальяно, С. Д. Шляпин, 2018 г.

Д. т. н. **В. Ю. Бажин** (✉), к. г.-м. н. **А. В. Саитов**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ С ЛИТИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Обсуждена проблема повышения стойкости углеграфитовой подовой футеровки для защиты от диффузии натрия и криолит-глиноземного расплава (КГР). Аналитическая оценка показала, что основной защитой от различного рода воздействия электролита на углеграфитовую футеровку применяют различные покрытия, которые не нашли широкого промышленного применения ввиду их выхода из строя. Показано положительное влияние добавок лития в КГР на свойства углеграфитовой подовой футеровки. Установлено активное влияние лития на изменение физических и эксплуатационных свойств футеровки в результате процесса интеркаляции. Улучшение свойств углеграфитовой футеровки электролизера подтверждено серией экспериментальных работ, проведенных с литиевыми электролитами.

Ключевые слова: углеграфитовая футеровка, алюминиевый электролизер, электролиз, интеркаляция лития, электролит, катодное устройство.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в рамках развития ресурсо- и энергосберегающих технологий остаются актуальными задачи, направленные на улучшение физических и эксплуатационных характеристик катодной футеровки, в частности для защиты от диффузии натрия с применением различных покрытий. Для повышения электропроводности подины электролизера сохраняется устойчивая тенденция к использованию графитированных углеродных материалов [1, 2]. Имеются решения [3, 4], направленные на улучшение характеристик углеграфитовой футеровки и защиты от проникновения электролита при применении различных покрытий, смачивающихся расплавом алюминия, на основе высокотемпературных добавок диборида титана и оксида алюминия. Существуют разработки безуглеродных инертных катодных материалов [5, 6], применение которых позволяет существенно снизить затраты и повысить срок службы футеровки. В качестве покрытий применяют тугоплавкие соединения или инертные материалы [7, 8], из которых наиболее подходящими являются покрытия на основе TiB_2 , ZrB_2 , BN , TiC , SiC , суспензия из смеси TiB_2 и глинозема, TiB_2-C , TiB_2-WSi_2 ; именно они привлекают большое внимание производителей алюминия.

В последнее время смачиваемые алюминием углеграфитовые подины с покрытиями из диборида титана испытывают в электролизерах ОА американской фирмы Alcoa [9, 10].

Технология смачиваемого алюминием катода позволяет проводить электролиз алюминия при низком уровне металла в ванне (15–20 мм) с сокращением межполюсного зазора (МПР), что обеспечивает снижение влияния электромагнитных сил и стабильную геометрию катодной поверхности; при этом увеличивается срок службы электролизеров [9, 10]. Кроме того, конструкция смачиваемого катода позволяет минимизировать падение напряжения, которое может достигать 50–60 мВ, так как по классической технологии между угольной подиной и жидким алюминием находится тонкий слой электролита, из-за которого энергопотребление при производстве алюминия снижается на примерно 400 кВт/ч на 1 т Al [11–14].

К недостаткам предлагаемых и разработанных композитных материалов относят растворимость и сложность их интегрирования в конструкцию катода. Например, скорость растворения TiB_2 оценивается в пределах 0,25–1,25 мм в год в зависимости от условий изготовления композита и нанесения его на катод, а также от параметров электролиза [10, 15]. Передовыми компаниями, проводящими исследования в области применения смачиваемых катодов, являются Chalco, Rio Tinto Alcan, Molteck и Comalco. Низкий срок службы керамических композиционных покрытий, их высокая стоимость, загрязнение металла из-за растворения в электроли-



В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-alfoi@mail.ru

те после отслоения замедляют промышленное внедрение этого технического решения на предприятиях производства алюминия.

Другим инновационным решением в разработке катодов алюминиевого электролизера является использование рельефной подины по технологии Novel structure of cathode (NSC) компании Chalco (рис. 1) [16–19]. Практические результаты, полученные на опытных электролизерах компании Chalco, показали, что профильная поверхность катода действует как барьер волнового движения слоя металла при изменении МГД-ситуации и позволяет в несколько раз снизить влияние МГД-сил, флуктуацию расплава и значительно уменьшить МПР, а следовательно, и расход электроэнергии [20, 21]. Кроме того, у такой конструкции катода снижается рабочая область, которая приводит к потере алюминия при его растворении, связанной с его диспергированием и взаимодействием с частицами углерода, содержащимися в электролите. Единственный недостаток использования такой технологии — необходимость применения дорогих систем для контроля технологических параметров и теплового баланса, а также систем автоматизированного питания глиноземом и фтористыми солями для устранения образования осадков глинозема на подине электролизера.

Возобновляются исследования [22, 23], доказывающие значительное улучшение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития. Еще в 1955 г. в трудах ВАМИ



Рис. 1. Рельефная подина по технологии Novel structure of cathode (NSC) компании Chalco

«Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров» профессор Горного университета М. Б. Рапопорт [24] подробно исследовал процесс интеркаляции щелочных металлов и сделал вывод: атомы лития могут беспрепятственно внедряться в межслоевые структурные пространства кристаллической решетки углеграфитовых материалов с образованием ламеллярных соединений Li_xC_y . Однако этот вывод имел лишь теоретическую концепцию и не получил дальнейшего развития. Первые практические результаты были получены на Уральском алюминиевом заводе в 1992–1994 гг., когда во время массового введения литиевых добавок в электролит отмечался рост срока службы электролизеров (до 5000 сут). Особое внимание привлекало упрочнение катодных блоков, которое было зафиксировано во время выбивки подины после отключения электролизеров.

В 1986 г. была опубликована статья [25], в которой обсуждены зоны и микропоры, подвергшиеся интеркаляции в угольных блоках, в составе которых преобладал литий, а не натрий, и сделаны выводы, что скорость проникновения натрия в не пропитанный литием катод на несколько порядков выше, чем у пропитанного литием катодного материала.

В статье [26] обсуждена проблема расширения линейных размеров катода при внедрении натрия. Авторы статьи исследовали добавку соли лития LiF и установили, что введение LiF приводит к снижению расширения катода и, в свою очередь, увеличивает срок службы электролизера. Следует отметить, что эти исследования не были использованы для решения технологической задачи повышения срока службы подовой углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера. Поэтому представляют научно-практический интерес исследования с литием для разработки рациональных технических решений по модифицированию углеграфитовой подовой футеровки алюминиевого электролизера для создания барьерного антидиффузионного слоя, препятствующего проникновению натрия и КГР вглубь катодного устройства, а также разрушению подовой футеровки в поверхностных слоях.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СВОЙСТВА УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ

Литий имеет самый маленький ионный радиус из всех щелочных металлов, который способен поместиться (встроиться) между структурными слоями графита, изгибая, скручивая и деформируя их, так же как и в дефектных полостях внутри слоев, без разбухания и деградации. Следовательно, литий способен адсорбировать-

ся как на графитовых, так и в аморфных угольных материалах (относительное межплоскостное расстояние от $3,34 \cdot 10^{-10}$ до $3,44 \cdot 10^{-10}$ м) без суммы деформации напряжений, способной разрушить углеродный материал. Соединение в виде интеркалята LiC_6 является основным состоянием для литий-графитовых соединений, но некоторые другие аморфные формы углерода способны упаковывать Li внутри кристаллической решетки в соединение, близкое к Li_2C_2 , или согласно [27] в Li_6C_{32} .

В Горном университете на базе кафедры металлургии проведены исследования с восстановлением атомов лития из расплава Li_2CO_3 на углеграфитовом катоде и получением интеркаляционных соединений лития Li_xC_y . Катодом являлся образец стандартного углеграфитового катодного блока ГК «Энергопром». Для проведения опытов использовали установку в виде электролитической ячейки (рис. 2). Во время проведения экспериментов обнаружено, что при нагревании Li_2CO_3 до 750°C происходит образование оксида лития по реакции



Во время электролиза расплава Li_2O , а именно при включении источника постоянного тока, в расплаве наблюдаются вспышки розового цвета. Это явление объясняется эффектом ионизации (анодным эффектом электролиза), когда пары металлического лития [28, 29] под воздействием постоянного тока переходят в ионную форму и под давлением паров внедряются в поверхностные слои графита (рис. 3).

Проведенное исследование показало [30], что литий первоначально проникает в более пористые зоны материала, поэтому более вероятным представляется диффузионный механизм его внедрения в слой углеграфитового образца согласно закону Фика. Глубину проникновения лития можно оценить при разрезании цилиндрического образца после эксперимента и последующего электронно-микроскопического исследования. На отсканированных участках электронного изображения видны (рис. 4) контуры фазы графита с внедренным литием.

Результаты рентгенофазового анализа образцов после выдержки в течение 12 ч показали, что литий имеет достаточно глубокое внедрение (0,5–1,0 мм); при этом его атомы не транспортируются по границам зерен. По всей вероятности, это элементарный литий, поскольку эмиссия в рентгеновских лучах не увеличилась по сравнению с исходным материалом. С другой стороны, определенное в рентгеновских лучах проникновение лития наблюдается во всех зонах материала, но ее значительное увеличение обнаружено именно в пористой структуре.

Установлено, что при взаимодействии паров лития происходят последовательное внедрение

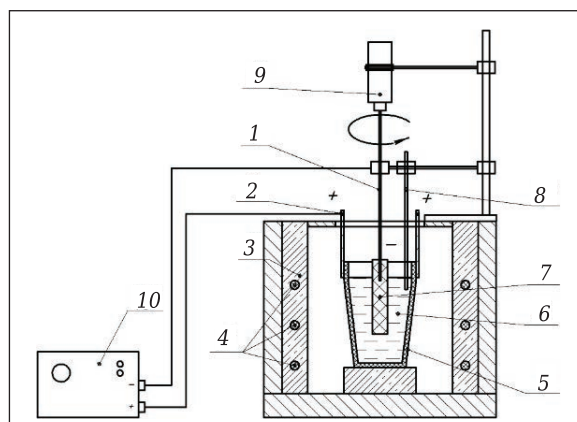


Рис. 2. Лабораторная электролитическая ячейка: 1 — токоотвод в виде стального стержня; 2 — токоподвод; 3 — шахтная печь; 4 — нагревательные элементы; 5 — графитовый тигель; 6 — электролит; 7 — углеграфитовый образец; 8 — термопара ХА; 9 — электрическая мешалка; 10 — источник постоянного тока на 10 А

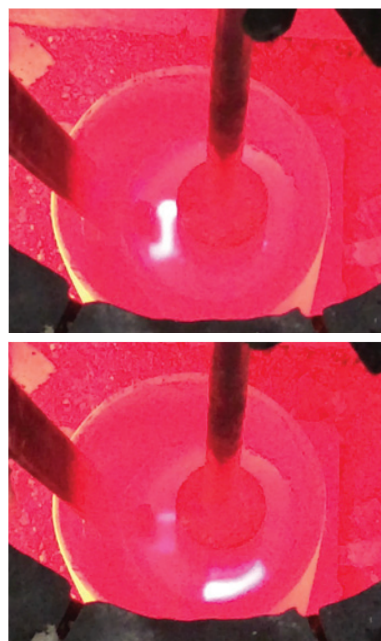


Рис. 3. Эффект ионизации — анодный эффект электролиза

лития и образование интеркалятов LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18} на межфазной границе с проникновением лития в микропоры. По-видимому, адсорбция лития между слоями и в его объеме связана с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником накопления лития, вследствие чего и меняется стехиометрия.

Исследования показали, что несмотря на то, что проникновение лития проходит по всей кристаллической решетке, его миграция ограничена более пористой матрицей связующего компонента. При воздействии паров внедрение лития в поверхностные слои углеграфитового материала происходит в несколько этапов: 1-й этап — адсорбция лития на поверхности, в порах

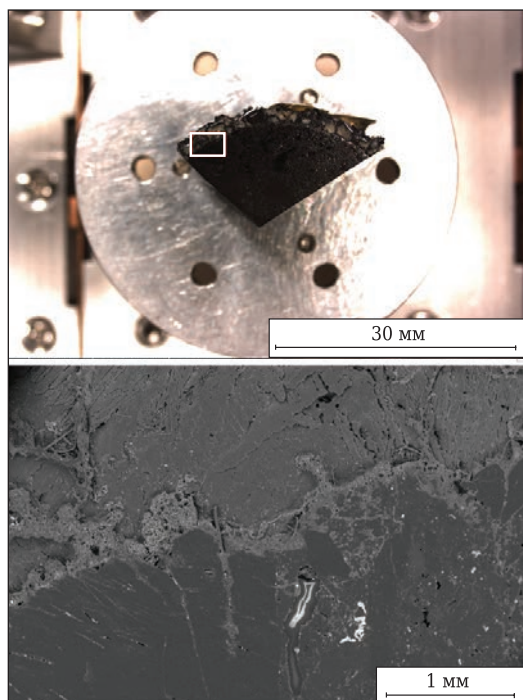


Рис. 4. Контуры фазы графита с внедренным литием

и трещинах; 2-й этап — первичное внедрение лития в поверхностный слой с проскакиванием отдельных атомов за счет избыточного давления; 3-й этап — распределение атомов в объеме поверхностного слоя; 4-й этап — процесс интеркаляции лития с углеродом и срастание слоев. Расчетами определено, что энергия активации образования фазы Li_xC_y составляет 12,4–15,7 кДж/моль. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне 1300–1500 °С составляет 0,005–0,014 моль/см³, коэффициент диффузии $(9,76 \pm 0,5) \text{ см}^2/\text{с}$.

Кроме того, исследования, проведенные после непосредственного контакта электролита с углеродистым материалом, показали, что при его электролитическом взаимодействии с литием происходит вспучивание материала по границам зерен графита и образуются небольшие разрывы из-за переизбытка по всей активной

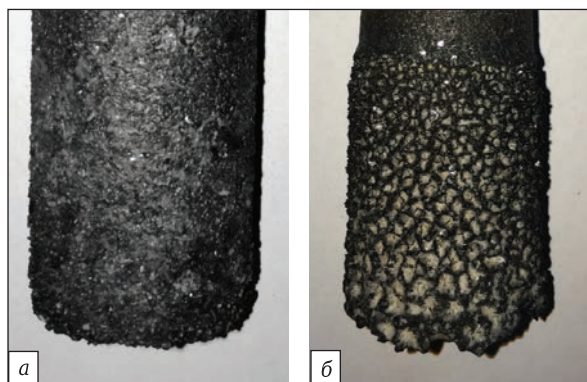


Рис. 5. Состояние поверхности углеродистого катода: а — до электролиза; б — после электролиза

площади (рис. 5). Эффект от внедрения лития можно объяснить частичным вхождением оксида лития в микропоры углеродистого материала, а внедренные ионы лития создают эффект локальных раковин на поверхности. При этом поверхность в той части исследуемого образца, которая находилась над расплавом во время электролиза при 960 °С, не была подвержена окислению в отличие от стандартного образца. Вероятно, что при возгонке лития из расплава он взаимодействует с кислородом, предотвращая разрушение поверхности исследуемого углеродистого материала.

Внедрение лития в поверхностные слои футеровки при его электролитическом восстановлении на поверхности образца происходит в несколько этапов: этап I — образование оксида лития по реакции (1) при нагревании электролита с добавкой Li_2CO_3 до 750 °С; этап II — образование ионов лития при 960 °С под воздействием тока через электролит $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{O}$; этап III — внедрение в графитированные слои углеродистого материала при нарастающем воздействии и повышении давления паров во время эффекта ионизации атомов лития; этап IV — внедрение лития в глубину слоистых структур с последующим образованием интеркалятов различного состава с увеличением длительности выдержки образцов в электролите при усилении эффекта ионизации.

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что в прореагировавшей части содержится Li_2CO_3 , что обусловлено неполным протеканием реакции разложения и перехода Li_2CO_3 в оксид лития Li_2O с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов. Несмотря на это, как и натрий согласно данным [31], литий ниже 1000 °С может существовать как беспорядочный твердый раствор, в котором он может двигаться, а не как определенное соединение или ряд соединений (рис. 6). Подвижность лития проявляется коэффициентом диффузии порядка $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Этот порядок величины характерен для жидкости и для таких твердых соединений при высокой температуре, как Ag_2S , в котором большие анионы S^{2-} формируют жесткую упорядоченную решетку, а меньшие катионы Ag^+ беспорядочны и свободно мигрируют, как в расплаве. Таким образом, эффект ионизации лития при прохождении тока под воздействием давления избыточных паров создает условия для внедрения в слоистые структуры графита ионов лития. В отличие от известных методов внедрения лития при получении литий-ионных аккумуляторов данный эффект является альтернативным для высокотемпературных процессов в химически активной среде расплавов. В результате выдержки образцов, вырезанных из стандартного углеродистого блока, в литиевом электролите получены более

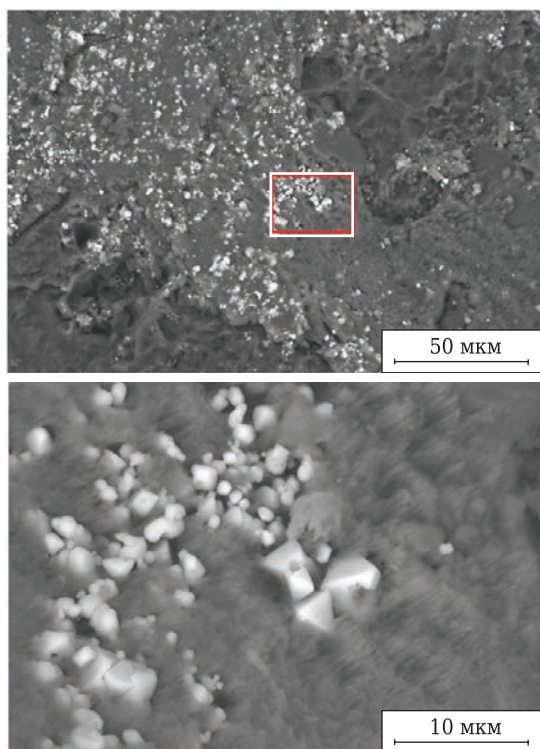


Рис. 6. Фотография поверхности образца

высокие характеристики углеграфитового материала (см. таблицу).

В результате внедрения лития в поверхностные слои образцов повышается теплопроводность и снижается пористость, что исключает проникновение натрия в процессе электролиза. При этом повышается электропроводность, что может снизить перепад напряжения в подовом блоке на 10–15 % и улучшить энергетические характеристики катодного устройства в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для защиты от различного рода воздействия электролита на углеграфитовую футеровку применяют различные покрытия, в составе которых преобладают дибориды титана, бориды, оксиды алюминия. Но, как показала практика, такие

Сравнительные характеристики углеграфитового материала

Образец	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Пористость, %
Исходный	33–35	7–9	13–14
Выдержанный в литиевом электролите	19–20	21–23	9–11

покрытия не нашли широко промышленного применения ввиду их дороговизны и быстрого выхода из строя. Ведутся работы по созданию инертных материалов катода, созданы опытные образцы, но их дальнейшее развитие остановлено из-за сложности внедрения и дороговизны. В Горном университете проводятся исследования, доказывающие значительное улучшение физических параметров и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития.

Представленные результаты исследований углеграфитового материала после взаимодействия с литием и его соединениями доказывают, что существует сопутствующее электролизу высокотемпературное взаимодействие компонентов системы в расплаве, которое сопровождается как разрушением рабочей поверхности углеграфитового материала, так и упрочнением поверхности, которая не подвергается разрушению. В результате взаимодействия углеграфитового материала с литиевыми добавками достигается значительное улучшение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития в поверхностные слои.

Полученный эффект от внедрения лития при теоретическом обосновании и технологической проработке можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения повышения эффективности работы углеграфитовых катодных блоков, основанного на создании барьерного антидиффузионного слоя за счет внедрения атомов лития с образованием интеркалированных соединений на поверхности.

Библиографический список

1. **Сизяков, В. М.** Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 5–8.
2. **Сизяков, В. М.** Features of high-amperage electrolyzer hearth breakdown / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, R. K. Patrino [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 151–154.
3. **Саитов, А. В.** Проблемы эксплуатации футеровки современных алюминиевых электролизеров из графитированных катодных блоков / А. В. Саитов, В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 88–91.
4. **Saitov, A. V.** Operational problems of a graphitized cathodic block lining in contemporary aluminum

- electrolyzers / A. V. Saitov, V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 126–129.
3. **Горланов, Е. С.** Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки / Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 23–27.
4. **Gorlanov, E. S.** Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum / E. S. Gorlanov, V. Yu. Bazhin, S. N. Fedorov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 292–296.
4. **Bao, S.** Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al₂O₃ in aluminium filtration / S. Bao, K. Tang, A.

- Kvithyld [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2012. — Vol. 22, № 8. — P. 1930–1938.
5. **De Nora, V.** Inert anode: challenges from fundamental research to industrial application / V. De Nora, T. Nguyen // Light Metals. — 2009. — P. 417–421.
6. **Han-bing, HE.** Corrosion of NiFe_2O_4 - 10NiO -based cermet inert anodes for aluminium electrolysis / HE Han-bing, Wang Y., Long Jia-ju, Chen Zhao-hui // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — Vol. 23, № 12. December. — P. 3816–3821.
7. **Haupin, W.** Cathodes wetted by aluminum improve current efficiency / W. Haupin // Light Metals. — 1999. — P. 395–398.
8. **Pawlek, R. P.** Wettable cathodes: an update / R. P. Pawlek // Light Metals. — 2010. — P. 377–402.
9. **Ren, B.** Application of TiB_2 coating cathode blocks made by vibration moulding for 300 kA aluminium reduction cells / B. Ren // Light Metals. — 2007. — P. 1047–1050.
10. **Qing-yu, Li.** Using TiB_2 system dynamic modelling for scenario simulations in aluminium electrolysis plants / Li Qing-yu, Lai Yan-qing, Liu Yong-gang [et al.] // Light Metals. — 2004. — P. 327–332.
11. **Kvande, H.** Energy balance / H. Kvande // Conference materials. Fundamentals of Aluminium Production. — 2004. — P. 197–216.
12. **Grjotheim, K.** Aluminium smelter technology / K. Grjotheim, B. Welch. — Düsseldorf : Aluminium Verlag, 1988. — 327 p.
13. **Минцис, М. Я.** Электрометаллургия алюминия / М. Я. Минцис, П. В. Поляков, Г. А. Сиразутдинов. — Новосибирск : Наука, 2001. — 368 с.
14. **Галевский, Г. В.** Metallurgy of aluminium. Technology, electrosupply, automation : учеб. пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. — М. : Наука, 2008. — 529 с.
15. **Ibrahiem, M. O.** Stability of TiB_2 -C composite coatings / M. O. Ibrahiem, T. Foosnes, H. A. Oye // Light Metals. — 2006. — P. 691–696.
16. **Naixiang, F.** New cathodes in aluminum reduction cells / F. Naixiang, T. Yingfu, P. Jianping // Light Metals. — 2010. — P. 405–410.
17. **Shaofeng, F.** Technology study in 200 kA pots using novel cathodes with Ridges / F. Shaofeng // Journal of Materials and Metallurgy. — 2010. — Vol. 9. — P. 23–29.
18. **Jianping, Peng.** Development and application of an energy saving technology for aluminum reduction cells / Peng Jianping, Feng Naixiang, Feng Shaofeng, Liu Jun // Light Metals. — 2011. — P. 1023–1027.
19. **Naixiang, Feng.** Application of energy saving technology for aluminum reduction with novel structure cathodes / Feng Naixiang, Peng Jianping, Wang Yaowu [et al.] // Aluminium of Siberia. — 2013. — P. 536–539.
20. **Бажин, В. Ю.** Концепция работы алюминиевого электролизера без анодного эффекта / В. Ю. Бажин, Д. В. Макушин, А. В. Саитов // Записки горного института. — 2013. — Т. 202. — С. 147–150.
21. **Бажин, В. Ю.** Влияние МГД-стабильности мощного алюминиевого электролизера на выход по току / В. Ю. Бажин, Д. В. Макушин // Записки горного института. — 2011. — Т. 192. — С. 35–38.
22. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis / M. Sorlie, H. Oye. — Düsseldorf : Aluminium Verlag, 2013. — 643 p.
23. **Ранопорт, М. Б.** Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М. Б. Ранопорт. — М. : ЦНИИ цветметинформация, 1967. — 67 с.
24. **Ранопорт, М. Б.** Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров / М. Б. Ранопорт // Труды ВАМИ. — 1955. — Т. 38.
25. **Newman, D. S.** The effect of Li on graphitic cathodes used in aluminum electrolysis / D. S. Newman, H. Justnes, H. A. Oye // Metall. — 1986. — Vol. 6. — P. 582–584.
26. **Naas, T.** Interactions of alkali metal with cathode carbon / T. Naas, H. A. Oye // The Minerals, Metals & Materials Society (TMS); Aluminum Committee in LIGHT METALS. — WARRENDALE. — P. 193–198.
27. **Ubbelohde, A. R.** Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford University Press, 1965. — 249 p.
28. **Ермолаева, Т. Н.** Качественный анализ: методические указания к лабораторным работам по аналитической химии / Т. Н. Ермолаева. — Липецк : ЛГТУ, 2004. — 37 с.
29. **Калюкова, Е. Н.** Свойства металлов и их соединений : учеб. пособие / Е. Н. Калюкова. — Ульяновск : УлГТУ, 2009. — 156 с.
30. **Бажин, В. Ю.** Защита углеродистой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным слоем лития / В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов, Е. А. Кузнецова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 87–91.
- Bazhin, V. Yu.** Protection of an aluminum electrolyzer carbon-graphite lining by a lithium intercalation layer / V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko, A. V. Saitov, E. A. Kuznetsova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 81–83.
31. **Dewing, E. W.** The reaction of sodium with nongraphitic carbon reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells / E. W. Dewing // Trans. of Met. Soc. of AIME. — 1963. — Vol. 227. December. — P. 1328–1334. ■

Получено 22.10.17

© В. Ю. Бажин, А. В. Саитов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**2-я Глобальная конференция и выставка Cemprocess
Оптимизация в цементной промышленности**

global PROCESS OPTIMISATION
cemprocess IN CEMENT MANUFACTURE
CONFERENCE & EXHIBITION

23–24 мая 2018 г.

Лондон, Великобритания

www.globalcement.com

Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉)

ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет»,
Москва, Россия

УДК 666.762.11-492.3-127

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС.

Часть 5. Влияние дисперсности и влажности формовочных масс на гранулируемость и физико-технические свойства заполнителя*

Установлено, что процесс окомкования формовочных масс проходит в три стадии: образование зародышей, рост гранул и массообмен между ними. Добавка поверхностно-активного вещества улучшает гранулируемость и снижает формовочную влажность, повышает прочность сырцовых гранул. Дисперсность исходного материала значительно влияет на силы капиллярного взаимодействия, являющиеся основными при окомковании формовочных масс.

Ключевые слова: глиноземопополистирольные массы, гранулированный корундовый заполнитель, смачиваемость, дисперсность компонентов, поверхность соприкосновения фаз, гранулируемость.

Процесс окомкования увлажненных глиноземопополистирольных масс проходит в три стадии: образование зародышей окомкования, рост гранул и массообмен между ними. Обязательным условием процесса грануляции формовочных масс является наличие зародышевых центров окомкования, в которых поры заполнены водой, и оптимальных уплотняющих нагрузок. При мокром способе грануляции зародышевые центры, как правило, формируются при приготовлении масс в смесителе. Основному динамическому воздействию гранулируемая смесь подвергается в результате многократных столкновений и ударов о неподвижный слой материала и стенки гранулятора. Частицы сыпучего материала, увлажненного до состояния максимальной капиллярной влагоемкости, приобретают большую свободу перемещения, способствующую образованию более прочной и плотной структуры сырца. Обладая достаточной массой,

зародышевые центры в процессе грануляции получают необходимый запас кинетической энергии, большая часть которой расходуется на перестройку их структуры. При уплотнении окатышей под воздействием динамических усилий на поверхность выдавливается некоторое количество избыточной влаги, способствующей массообмену и росту гранул. По мере выдавливания влаги происходит сближение частиц гранулируемой массы, что приводит к увеличению прочности сцепления и уплотнению структуры сырца. Таким образом, величина сил сцепления частиц глиноземопополистирольных смесей определяется в значительной степени содержанием в формовочной массе воды и величиной динамического воздействия на нее. Зависимость прочностных характеристик гранулята от влажности носит экстремальный характер и определяется свойствами твердых компонентов (химико-минеральным и гранулометрическим составами, состоянием поверхности, формой частиц, условиями окатыwania и т. п.). Повышение влажности сверх оптимального значения ускоряет процесс грануляции, но вместе с тем приводит к снижению прочности сырцовых гранул.

Весьма благоприятное воздействие на формовочные свойства глиноземопополистирольных масс оказывает добавка сульфитно-спиртовой бражки (с. с. б.). Она дает возможность улучшить гранулируемость без дополнительного увеличения формовочной влажности, так как содержащиеся в составе с. с. б. поверхностно-

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г., часть 3 — в № 9 за 2017 г., часть 4 — в № 11 за 2017 г.



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

активные вещества, адсорбируясь на поверхности твердых частиц материала, образуют коллоидные адсорбционные пленки гидрофильного характера, способствующие улучшению смачиваемости и подвижности смеси, создавая благоприятные условия для уплотнения масс. В работе исследовали влияние количества с. с. б. на гранулометрический состав и прочностные свойства корундовых гранул.

Для изготовления образцов использовали смеси, увлажненные раствором с. с. б. с различным содержанием ПАВ (разной плотности). Постоянными были приняты соотношение электрокорунд : технический глинозем, равное 70 : 30 мас. %, содержание пенополистирола 4,7 % (сверх 100 %), влажность масс 15 %. Параметры грануляции: продолжительность 6,0 мин, частота вращения тарели 24 об/мин, угол наклона тарели 45°. Результаты опытов показаны на рис. 1. Анализ полученных данных показал, что увеличение плотности с. с. б. способствует улучшению

гранулируемости и получению более крупного гранулята, однако при плотности с. с. б. более 1050 кг/м³ прочность обожженных гранул снижается из-за увеличения их пористости и ухудшается коэффициент их формы (отношение длины зерен гранул к их диаметру). Увеличение плотности с. с. б. повышает прочность высушенных гранул, что объясняется ростом количества и составом с. с. б., образующих при испарении влаги тонкую пленку клеящего вещества, прочно связывающую частицы материала.

Максимальная прочность обожженных сфер и благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм получаются при введении добавки с. с. б. плотностью 1050 кг/м³, которая и была принята для дальнейших исследований.

Одним из факторов, определяющих оптимальную влажность формовочных масс, является дисперсность компонентов глиноземополистирольной смеси. Вместе с тем гранулометрический состав исходных сырьевых материалов существенно влияет на все основные технологические параметры производства легковесных корундовых гранул и в конечном счете во многом определяет физико-технические свойства готового продукта. Прочность сцепления частиц под действием молекулярных сил прямо пропорциональна дисперсности гранулируемого материала и зависит от его пористости. Так, если межзерновая пористость достаточно высока, то силы межмолекулярного притяжения значительно уменьшаются из-за увеличения расстояний между отдельными частицами. Повышение дисперсности вещества и связанный с этим рост поверхности зерен способствуют росту поверхности соприкосновения фаз, а также дефектности кристаллических решеток гранулируемых материалов. Это приводит к возникновению, преимущественно на углах и ребрах кристаллической решетки, электрических потенциалов. Частички материала приобретают способность легко адсорбировать на своей поверхности свободные ионы дисперсионной среды, и в частности ионы воды.

Дисперсность исходного материала значительно влияет также на силы капиллярного взаимодействия, которые являются основными при окомковании глиноземополистирольных масс. Силы капиллярного сцепления в объеме увлажненного материала, а следовательно, и его гранулируемость тем выше, чем выше его дисперсность, так как суммарная величина сил сцепления F , отнесенная к единице площади слоя материала, обратно пропорциональна среднему размеру частиц:

$$F = \frac{\pi \sigma K_1 (K_1 K_2 + 2)}{4} \cdot \frac{1}{R'}$$

где σ — поверхность натяжения жидкости; K_1 и K_2 — коэффициенты, учитывающие угол смачивания частиц материала; R — радиус частиц.

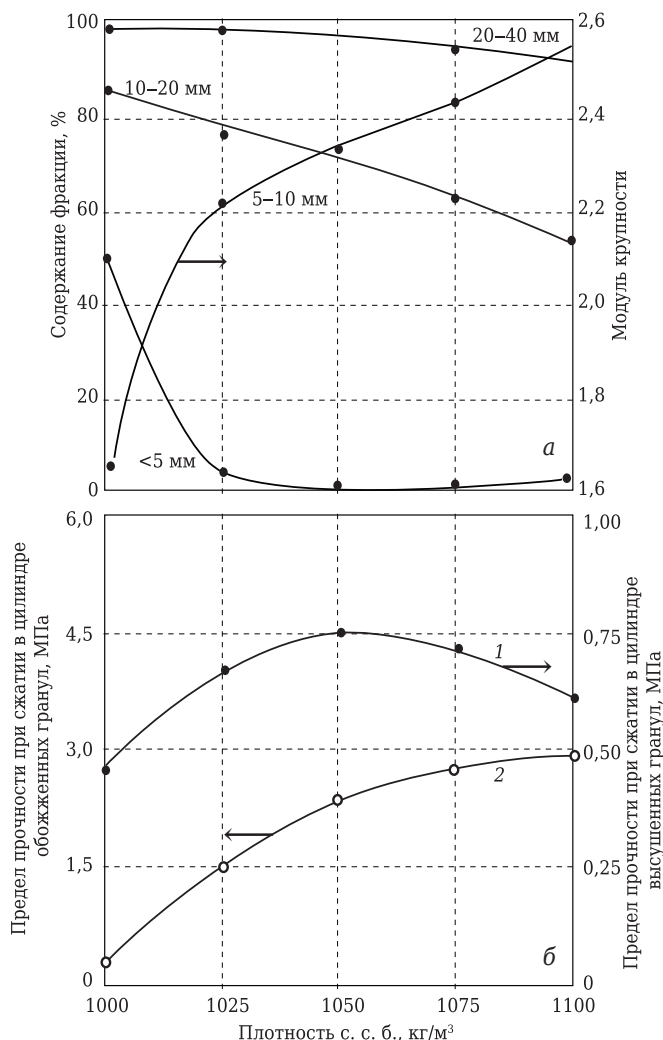


Рис. 1. Влияние плотности добавки с. с. б. на выход фракций заполнителя и его модуль крупности (а), а также прочностные характеристики сырьевых (1) и обожженных (2) гранул (б)

В сочетании с уплотняющими усилиями, возникающими в тарельчатом грануляторе и способствующими более плотной упаковке частиц, уменьшая эффективный радиус пор, силы капиллярного сцепления могут достигать значительной величины. Для получения плотной упаковки зерен исходного материала, обеспечивающей максимальную силу сцепления между частицами, сырьевая смесь должна по возможности иметь полидисперсный состав. Мелкие частицы гранулируемого материала, заполняя поры между крупными зернами, уменьшают общую пористость и увеличивают поверхность контакта частиц, а следовательно, и прочность. Недостаточное содержание мелких фракций уменьшает плотность и прочность окатышей, избыток — приводит к раздвижке крупных частиц, ухудшая функцию жесткого каркаса, воспринимающего статические и динамические нагрузки. Только при определенном соотношении крупных и мелких фракций получается оптимальная упаковка зерен гранулируемого материала.

Поскольку дисперсность пенополистирола ограничивается условиями окомкования, а выбор дисперсности электроплавленного корунда обусловлен показателем термостойкости материала, предметом изучения влияния дисперсности на гранулируемость глиноземо-пенополистирольных масс и свойства гранул явился технический глинозем. Одновременно изучали влияние влажности формовочных масс различного состава на прочностные характеристики и гранулометрический состав сырьевых гранул. Критерием для определения оптимальной влажности формовочной массы явились максимальная прочность и однородность фракционного состава получаемых сырьевых гранул. Оптимальная влажность, при которой образуются наиболее прочные и однородные по фракционному составу гранулы, соответствует максимальной молекулярной влагоемкости материала.

При проведении исследований использовали сырьевые смеси приведенные в табл. 1. Водный раствор с. с. б. плотностью 1050 кг/м^3 вводили в сырьевые смеси в количестве 11–29 % (от массы сухих компонентов). Данные о влиянии влажности формовочных масс разного состава на гранулометрию и прочность сырьевых гранул при различной дисперсности технического глинозема приведены в табл. 2, при постоянной — показаны на рис. 2, 3. Зависимость фракционного состава гранул от дисперсности технического глинозема на примере состава 3 показана на рис. 4, а; изучали также влияние тонины помола технического глинозема на качество спекания материала. Грануляции подвергали также формовочные массы состава 3 (см. табл. 1) при одинаковом B/T , равном 0,20. Результаты исследований показаны на рис. 4, б.

Проанализировав полученные данные, можно сделать следующие выводы.

1. Удельная поверхность технического глинозема влияет на влажность гранулируемой массы, причем чем выше тонина помола глинозема, тем большее количество влаги необходимо ввести в ее состав для получения удовлетворительных формовочных свойств.

2. Вместе с тем дисперсность технического глинозема заметно влияет на гранулометрический состав и прочностные характеристики

Таблица 1. Состав сырьевой смеси

Компонент смеси	Содержание компонента, об. %, в составе		
	1	2	3
Электроплавленный корунд	14,7	19,6	24,5
Технический глинозем	6,3	8,4	10,5
Пенополистирол	79,0	72,0	65,0

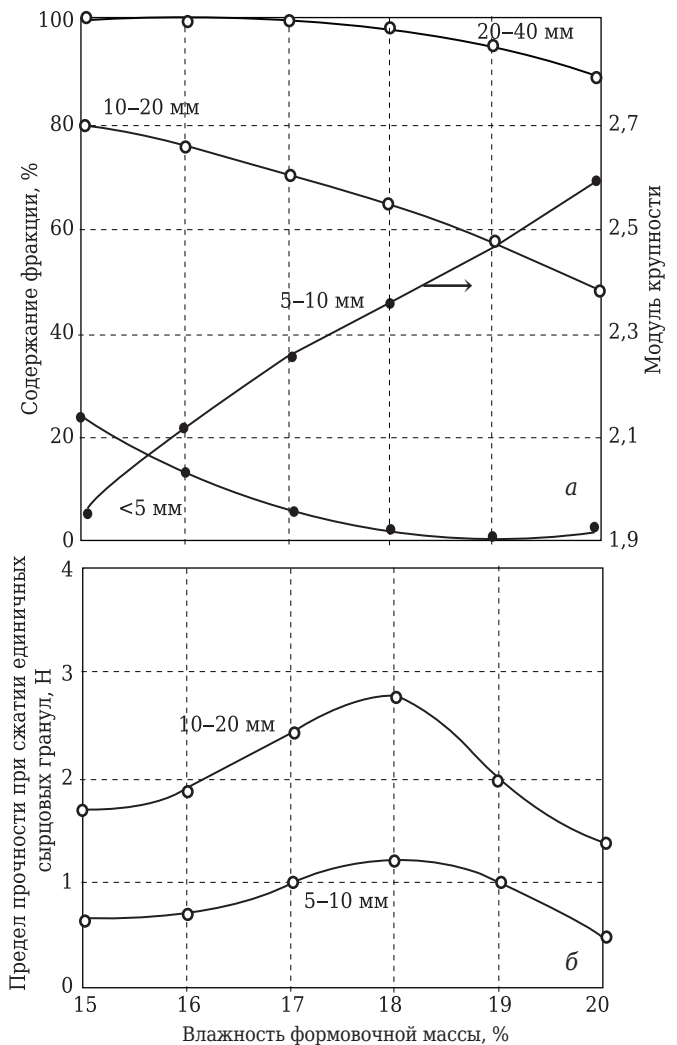


Рис. 2. Влияние влажности формовочной массы состава 1 (см. табл. 1) на гранулометрию и модуль крупности сырьевых гранул (а), а также на предел прочности при сжатии единичных сырьевых гранул (б) разных фракций (указаны на кривых)

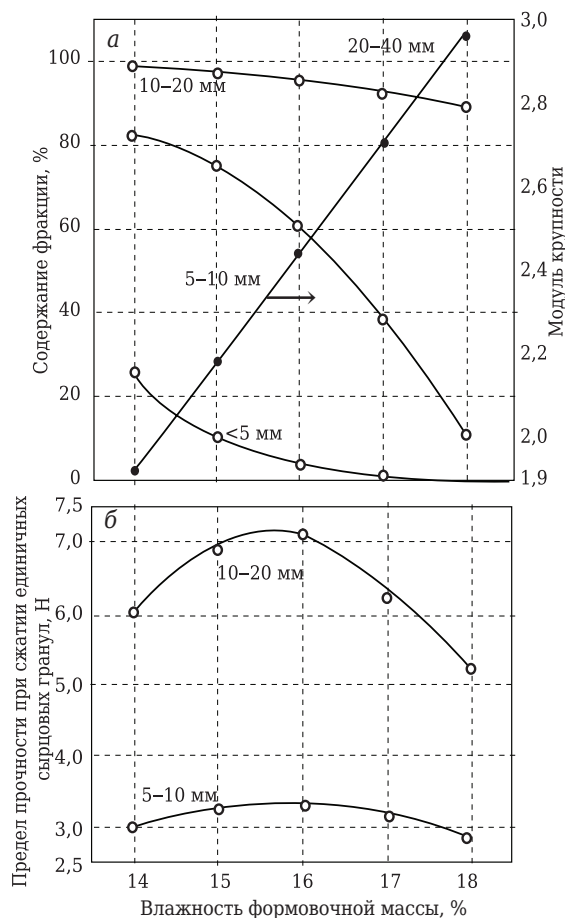


Рис. 3. Влияние влажности формовочной массы состава 3 на выход фракций и модуль крупности сырцовых гранул (а), а также на предел прочности при сжатии единичных сырцовых гранул разных фракций (б)

сырцовых гранул. Увеличение дисперсности улучшает гранулируемость глиноземополистирольных масс, способствует получению более мелких и прочных сырцовых гранул, а также улучшению спекаемости материала (росту прочности, плотности, огневой усадки и т. д.).

3. Рост влажности формовочных масс при постоянной дисперсности технического глинозема содействует укрупнению получаемых гранул.

4. Для каждой дисперсности глинозема имеется оптимальное влагосодержание, позволяющее получать более однородный фракционный состав (благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм) и более высокую прочность гранул. С увеличением крупности зерен глинозема оптимальное влагосодержание уменьшается. Значения оптимального влагосодержания исследуемых смесей 1–9 (см. табл. 2) соответственно равны 15, 18, 27, 13, 16, 23, 13, 16 и 22–23 %.

5. Оптимальное влагосодержание масс различных составов при постоянной дисперсности технического глинозема не очень заметно

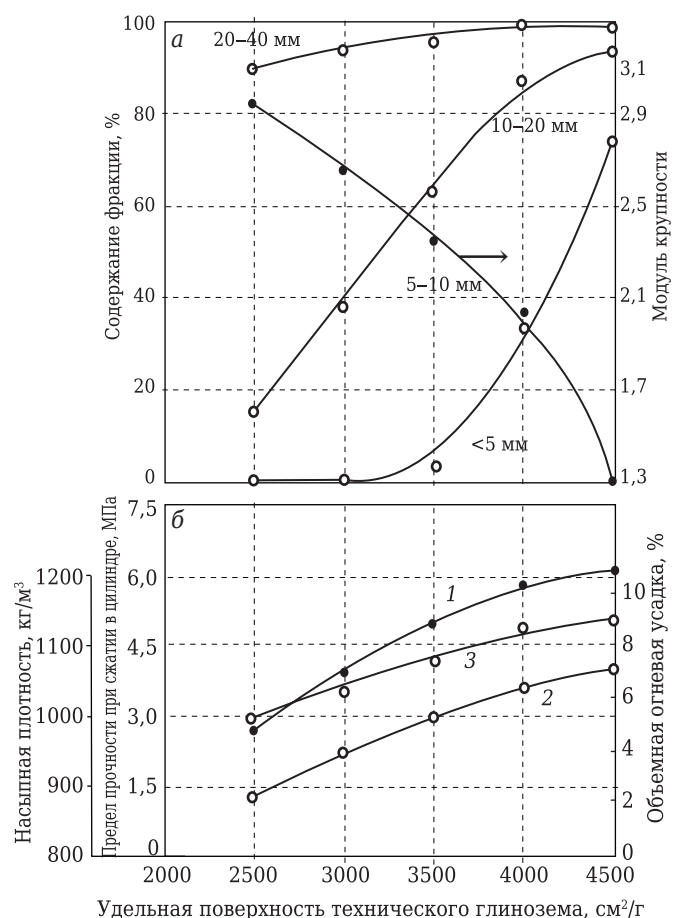


Рис. 4. Влияние удельной поверхности технического глинозема на выход фракций и модуль крупности сырцовых гранул (а), а также на предел прочности при сжатии (1), насыпную плотность (2) и объемную огневую усадку (3) обожженных гранул (б) при постоянных В/Т и содержании пенополистирола

различается, что объясняется тем, что удельная поверхность исходных смесей примерно одного порядка, а у состава 1 даже несколько выше.

6. Удельная поверхность частиц технического глинозема, равная 3000 см²/г, позволяет работать при более низкой формовочной влажности, что значительно ускоряет процесс сушки полуфабриката, однако низкие прочностные характеристики гранулята делают ее применение нерациональным.

7. Удельная поверхность частиц технического глинозема, равная 4500 см²/г, позволяет получать плотные и прочные сырцовые гранулы, однако при этом значительно повышается влагосодержание масс, что требует продолжительной сушки материала и дополнительных затрат на помол глинозема.

8. Наиболее оптимальной, с нашей точки зрения, является удельная поверхность частиц 3500–3800 см²/г. Она позволяет получать при низкой формовочной влажности сырцовые гранулы с достаточной прочностью, максимальным

Таблица 2. Влияние влажности формовочных масс составов 1–3 на гранулометрию и прочность сырьевых гранул при различной дисперсности технического глинозема

Номер смеси	Удельная поверхность технического глинозема, см²/г	Влажность массы, %	Выход фракции, мас. %				Предел прочности при сжатии, Н, единичных сырьевых гранул размерами, мм	
			< 5 мм	5–10 мм	10–20 мм	20–40 мм	5–10	10–20
Состав 1								
1	3000	13	29,0	50,0	21,0	–	–	0,4
		14	19,0	52,0	29,0	–	0,3	1,1
		15	4,0	57,0	38,5	0,5	0,6	1,7
		16	2,0	54,0	41,0	3,0	0,55	1,1
		17	–	50,0	46,0	4,0	0,4	0,7
2	3500–3800	15	24,0	56,0	20,0	–	0,6	1,7
		16	15,0	62,0	22,5	0,5	0,7	1,9
		17	7,0	63,0	28,5	1,5	1,0	2,4
		18	0,3	66,5	30,5	2,7	1,2	2,8
		19	–	56,5	39,0	4,5	1,2	2,0
3	4500	20	–	49,0	42,5	8,5	0,5	1,4
		25	29,5	52,5	18,0	–	1,0	2,1
		26	15,0	56,5	28,0	0,5	1,6	2,9
		27	3,5	57,0	39,0	0,5	2,0	3,5
		28	0,5	52,0	43,0	4,5	1,4	2,7
Состав 2								
4	3000	11	34,0	48,0	18,0	–	0,4	1,0
		12	21,0	54,0	24,0	1,0	0,9	2,1
		13	8,0	59,0	30,0	3,0	1,1	2,9
		14	3,0	55,0	37,0	5,0	1,0	2,6
		15	1,0	47,0	42,5	9,5	0,8	1,8
5	3500–3800	13	42,0	52,5	5,5	–	1,5	2,9
		14	30,0	56,0	14,0	–	1,9	3,5
		15	17,0	60,0	22,5	0,5	2,6	4,5
		16	4,0	66,0	29,0	1,0	2,5	4,5
		17	2,5	44,0	46,0	7,5	2,0	4,1
6	4500	18	0,7	29,0	60,0	10,3	1,8	3,6
		20	42,0	54,0	4,0	–	2,5	4,5
		21	26,5	61,0	12,0	0,5	3,0	5,4
		22	15,0	70,0	14,0	1,0	3,4	6,0
		23	10,0	64,0	23,0	3,0	3,0	5,7
Состав 3								
7	3000	11	25,5	48,5	25,0	1,0	0,5	2,0
		12	12,0	50,0	37,0	1,0	1,5	4,0
		13	3,0	52,0	43,0	2,0	2,0	5,0
		14	3,0	47,5	46,0	3,5	1,8	4,0
		15	2,0	44,0	50,5	3,5	1,0	3,5
8	3500–3800	13	38,0	51,5	10,5	0	2,5	5,0
		14	25,0	58,0	17,0	0	3,0	6,0
		15	10,0	64,0	23,0	3,0	3,25	6,9
		16	4,0	59,0	33,0	4,0	3,30	7,2
		17	1,0	35,0	56,0	8,0	3,10	6,2
9	4500	18	1,0	11,0	78,0	10,0	2,85	5,2
		20	37,0	53,0	10,0	0	3,9	6,5
		21	23,5	57,5	18,0	1,0	4,7	7,7
		22	12,5	61,0	28,5	1,0	5,2	8,3
		23	10,0	67,1	19,9	3,0	5,6	9,0
Состав 4								
10	3000	24	8,0	62,0	26,5	3,5	5,4	7,6
		25	7,0	57,5	31,5	4,0	4,9	5,8
		26	3,0	53,0	37,0	8,0	3,0	5,0
		27	1,0	48,0	41,0	5,0	2,0	4,0
		28	0,5	43,0	34,0	2,0	1,0	3,0
11	3500–3800	29	0,5	38,0	27,0	3,5	2,0	4,0
		30	0,5	33,0	22,0	3,0	1,5	3,0
		31	0,5	28,0	17,0	2,0	1,0	2,0
		32	0,5	23,0	12,0	1,0	0,5	1,0
		33	0,5	18,0	7,0	0,5	0,5	0,5
12	4500	34	0,5	13,0	2,0	0,5	0,5	0,5
		35	0,5	8,0	1,0	0,5	0,5	0,5
		36	0,5	3,0	0,5	0,5	0,5	0,5
		37	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		38	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Е. З. Коварская¹ (✉), к. т. н. М. А. Красавина², А. В. Краснов³,
д. т. н. С. И. Пугачев³, М. С. Шадрина¹

¹ ООО «ЗВУК», Санкт-Петербург, Россия

² ЗАО «Завод энергозащитных устройств», Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Концерн «Морское подводное оружие — Гидроприбор»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.76.017:620.179.163

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНО-ЦИНКОВЫХ ВАРИСТОРОВ, ПОСТАВЛЯЕМЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ИЗГОТОВИТЕЛЯМИ

Представлены результаты исследования неразрушающим акустическим методом физико-механических свойств оксидно-цинковых керамических варисторов, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами АВВ, Ерсос, а также Санкт-Петербургским заводом энергозащитных устройств. Приведены и обсуждены результаты применения этого метода для определения свойств варисторов в форме дисков с различным отношением диаметра к высоте. Отмечено влияние на физико-механические свойства варисторов дисперсности порошков, применяемых при формовании.

Ключевые слова: неразрушающий контроль (НК), оксидно-цинковые варисторы (ОЦВ), частота собственных колебаний (ЧСК).

Показано [1], что использование неразрушающего контроля (НК) может быть полезно как при исследовании оксидно-цинковых варисторов (ОЦВ), изготовленных различными способами формования, так и при контроле готовых изделий. Рассмотрены также возможности оценки разброса свойств внутри технологической партии, результаты анализа однородности партии варисторов, связь скорости распространения акустических волн с плотностью материала, возможность оценки физико-механических свойств ОЦВ, изготовленных по различным технологиям [1].

В настоящей работе приведены результаты использования НК для определения и сравнения физико-механических свойств ОЦВ, изготовленных зарубежными фирмами АВВ и Ерсос, а также Санкт-Петербургским заводом энергозащитных устройств (ЗЭУ). Дана оценка однородности свойств варисторов по толщине. Для НК физико-механических свойств ОЦВ [1] был применен акустический метод контроля, основанный на измерении частот собственных колебаний (ЧСК) изделий [2, 3]. Для измерений использовали прибор Звук-130, в котором ЧСК определяли резонансным методом.

С позиций теории колебаний рассматриваемые ОЦВ представляют собой диски большой толщины, в которых предпочтительными для ре-

гистрации являются низкочастотные изгибные колебания двух типов: мода с двумя узловыми диаметрами f_1 и мода с одной узловой окружностью f_2 (рис. 1) [2, 4].

В соответствии с рекомендациями компьютерной программы прибора Звук-130 для регистрации были выбраны колебания типов f_1 и f_2 . Расчет приведенной скорости распространения акустических волн C_l (определение по ГОСТ Р 52710 — ранее ГОСТ 25961–83) проводили по значению f_1 , расчет коэффициента Пуассона ν — по соотношению измеренных частот f_1 и f_2 . Для обеспечения наибольшей точности измерение частот проводили вблизи узлов колебаний. Для этого изделия закрепляли в измерительной стойке между двумя пьезоэлектрическими оппозитно расположенными датчиками без специальных дополнительных опор при расположении датчиков по толщине посередине радиуса диска. Такая методика НК обеспечивала минимальное искажение спектра ЧСК, достаточную точность и воспроизво-

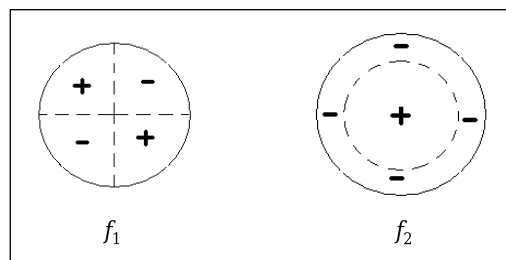


Рис. 1. Формы колебаний изделий на частотах f_1 и f_2 : --- — узловые линии (линии, на которых колебания отсутствуют); + — движение вверх; — — движение вниз



Е. З. Коварская
E-mail: info@ndtest.ru

димось результатов измерения. При проведении измерений следует иметь в виду, что C_l — весьма информативный параметр, характеризующий физико-механические свойства материала изделия. Он связан с плотностью ρ , а также с упругими свойствами изделий зависимостью $C_l = \sqrt{E/\rho}$, где E — модуль нормальной упругости.

Дополнительную информацию об упругих свойствах изделий позволяет получить расчет коэффициента Пуассона ν . Для изделий размерами $H/D < 0,3$, где H и D — высота и диаметр образца, ν и C_l определяли по значению f_1 по методике, изложенной в статье [4], а для изделий с $0,3 < H/D < 0,5$ по данным [5]. В толстых дисках ($H/D > 0,5$) идентификация ЧСК вызывает определенные трудности, и определение C_l и ν производится по эмпирическим зависимостям. Поэтому для повышения точности определения свойств таких изделий, а также для оценки однородности их свойств по толщине «толстые» изделия разрезали на 2–3 части до получения тонких дисков (рис. 2).

Результаты измерений ЧСК, расчета C_l и ν на исходных изделиях и их частях, полученных в результате разрезания, представлены в табл. 1. Из соотношений между скоростями C_l , полученными на разрезанных изделиях внутри одной партии, видно, что максимальный разброс свойств в исследованных образцах всех изготовителей не превышает 1,6 %. Это свидетельствует об идентичности реализуемых фирмами технологических процессов и достижении однородности изделия по высоте. Различия свойств между изделиями одной партии составляют 0,2 % для фирмы ABB и ЗЭУ и 5,8 % для фирмы Ерсос; в последнем случае

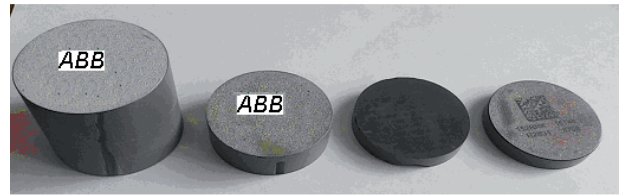


Рис. 2. Исходный ОЦВ фирмы ABB и его части, полученные после разрезания

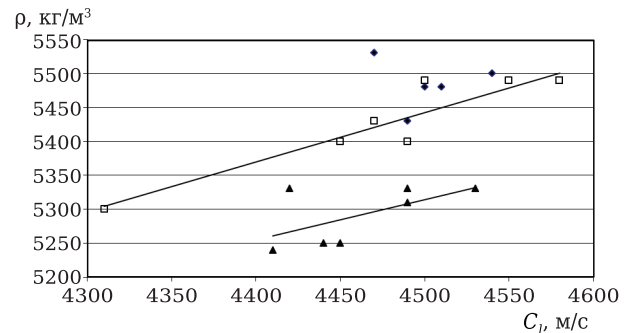


Рис. 3. Изменение плотности ОЦВ в зависимости от скорости распространения акустических волн: $\blacklozenge$ — ABB; $\square$ — Ерсос; $\blacktriangle$ — ЗЭУ

различие, возможно, обусловлено сравнением образцов разных технологических партий.

Полученные данные показали (рис. 3), что образцы фирм ABB и Ерсос близки по значениям ρ и C_l . В то же время ρ варисторов, изготовленных ЗЭУ, несколько ниже. Из рис. 3 следует также, что даже при малом количестве измеряемых изделий существует надежная линейная корреляционная связь между плотностью и результатами акустического контроля. Эта связь может

Таблица 1. Результаты измерений ЧСК и расчета C_l и ν

Образец*	H, мм	D, мм	H / D	m, кг	ρ , кг/м ³	f_1 , кГц	f_2 , кГц	C_l , м/с	$C_l \text{ max} / C_l \text{ min}$	ν
ОЦВ фирмы ABB										
1	42,8	47,5	0,9	0,416	5480	41,34	46,26	4510	—	0,340
2	42,8	47,5	0,9	0,416	5480	41,24	46,25	4500	—	0,340
2a	7,8	47,5	0,16	0,075	5430	14,27	24,03	4490	1,016	0,340
2б	8,0	47,5	0,17	0,078	5500	14,77	24,88	4540	1,016	0,342
2в	14,8	47,5	0,31	0,145	5530	22,85	36,55	4470	1,016	0,337
ОЦВ фирмы Ерсос										
3	2,9	41,7	0,07	0,021	5300	7,12	12,51	4310	—	0,354
4	22,1	33,8	0,65	0,107	5400	45,71	62,20	4450	—	0,342
4a	8,2	33,8	0,24	0,040	5400	27,0	44,27	4490	1,005	0,342
4б	8,2	33,8	0,24	0,040	5430	27,07	44,38	4470	1,005	0,341
5	35,5	47,4	0,75	0,343	5490	34,39	48,09	4500	—	0,340
5a	9,7	47,4	0,21	0,094	5490	17,29	28,70	4550	1,007	0,340
5б	9,7	47,4	0,20	0,094	5490	17,41	28,89	4580	1,007	0,340
5в	9,7	47,4	0,20	0,094	5490	17,41	28,89	4580	1,007	0,340
ОЦВ ЗЭУ										
6	3,6	41,3	0,09	0,033	5240	11,71	20,06	4410	—	0,340
7	21,0	41,4	0,51	0,148	5250	33,48	49,15	—	—	0,334
7a	8,2	41,4	0,20	0,058	5250	18,89	31,27	4440	1,002	0,333
7б	8,2	41,4	0,20	0,058	5250	18,94	31,34	4450	1,002	0,334
8	30,0	47,5	0,63	0,283	5330	31,81	48,85	4420	—	0,343
8a	7,3	47,6	0,15	0,069	5310	13,43	22,70	4490	1,009	0,339
8б	7,3	47,5	0,15	0,069	5330	13,58	23,09	4530	1,009	0,348
8в	7,3	47,5	0,15	0,069	5330	13,49	22,80	4490	1,009	0,341

* Сквозной цифровой нумерацией обозначены исходные образцы варисторов и результаты измерений изделий до разрезания; цифрами с буквами — части (диски) образцов варисторов после разрезания.

Таблица 2. Исходные и разрезанные образцы ОЦВ ЗЭУ

Образец	D, мм	H, мм	H / D	m, кг	ρ , кг/м ³	Звук 130		Звук 203М		C _i , м/с
						f ₁ , кГц	f ₂ , кГц	f ₁ , кГц	f ₂ , кГц	
6	45,5	22,9	0,50	0,203	5450	30,29	46,90	—	—	4550
Верх	45,3	1,9	0,04	0,015	4890	—	—	3667	6334	3890
Середина	45,5	2,0	0,04	0,018	5540	—	—	4296	7444	4375
Низ	45,7	2,0	0,04	0,016	4880	—	—	3805	6455	3930
7	45,7	22,8	0,50	0,203	5430	30,39	46,96	—	—	4580
Верх	45,5	2,0	0,04	0,016	4920	—	—	3892	6672	3960
Середина	45,6	2,0	0,04	0,018	5510	—	—	4236	7348	4320
Низ	45,6	1,9	0,04	0,016	5160	—	—	3778	6525	4035

Таблица 3. ОЦВ ЗЭУ, изготовленные из порошков различной дисперсности

Образец	C, пФ	tgδ, 10 ⁻²	D, мм	H, мм	m, кг	ρ , кг/м ³	f ₂ , кГц	f ₁ , кГц	C _i (f ₁), м/с	ν
<i>Порошки промышленной дисперсности</i>										
1	660	1,40	45,3	19,9	0,173	5400	45,32	29,03	4500	0,345
2	783	1,53	45,6	19,6	0,174	5420	44,30	28,40	4480	0,360
3	784	1,50	45,7	19,7	0,174	5380	44,47	28,40	4500	0,360
4	726	1,39	45,6	19,7	0,173	5370	44,30	28,35	4470	0,360
Среднее значение	740	1,45	45,5	19,7	0,174	5385	44,60	28,54	4485	0,355
<i>Мелкодисперсные порошки</i>										
5	612	0,94	45,0	20,0	0,173	5440	46,10	29,60	4520	0,339
6	640	0,93	45,7	19,8	0,175	5410	45,08	28,40	4500	0,350
7	619	0,92	45,0	20,0	0,173	5450	46,01	29,60	4510	0,338
8	605	0,93	45,7	19,5	0,174	5450	45,35	28,63	4520	0,364
Среднее значение	619	0,93	45,4	19,8	0,174	5440	45,64	29,06	4513	0,348

быть использована для определения ρ изделий по значению C_i.

В табл. 2 представлены результаты измерения свойств образцов 6 и 7 в исходном состоянии на приборе Звук-130, а также результаты измерения ЧСК дисков после разрезания этих образцов, полученные на приборе Звук-203М, реализующем метод свободных колебаний. Поскольку разрезанные образцы имели небольшую толщину и представляли собой тонкие диски, результаты измерений, проведенных на приборе Звук-130, могут быть существенно завышены из-за влияния закрепления между преобразователями. Различие значений C_i исходного изделия и тонких дисков может быть связано с использованием разных методик расчета, однако следует учесть, что эти изделия имеют различные значения C_i по толщине: на дисках, вырезанных из середины исходных образцов, C_i существенно (на 9–12 %) выше, чем на крайних образцах. Полученный результат совпадает также с изменением плотности. Таким образом, следует учитывать существенное различие свойств тонкого (~2 мм) слоя, граничащего с электродами. Для сравнения отметим, что на дисках толщиной 8,2–9,7 мм такой эффект не наблюдается (см. табл. 1).

В табл. 3 приведены результаты измерений характеристик ОЦВ, изготовленных ЗЭУ с использованием порошков промышленной дисперсности с размерами частиц 2–6 мкм и мелкодисперсных с размерами частиц 0,9–1,0 мкм (порошки измельчали на установке IKA Magic LAB). Видно, что уменьшение размеров частиц приводит к некоторому повышению плотности ОЦВ и существенно уменьшению диэлектрических потерь tgδ.

Полученные результаты расширяют возможности использования неразрушающего акустического метода контроля для оценки физико-механических свойств ОЦВ, выпускаемых различными изготовителями, для определения изменения этих свойств у варисторов в форме диска с различным отношением диаметра к высоте, а также влияния на рассматриваемые свойства дисперсности порошков, применяемых в процессе формирования варисторов.

Библиографический список

1. Красавина, М. А. Неразрушающий контроль физико-механических свойств оксидно-цинковых варисторов / М. А. Красавина, Е. З. Коварская, С. И. Пугачев // Новые огнеупоры. — 2007. — № 8. — С. 59–63.
2. Krasavina, M. A. Non-destructive monitoring of the physico-mechanical properties of zinc oxide varistors / M. A. Krasavina, E. Z. Kovarskaya, S. I. Pugachev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 4. — P. 306–309.
3. Глаговский, Б. А. Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении / Б. А. Глаговский, И. Б. Москоуленко. — Л.: Машиностроение, 1977. — 208 с.
4. Коварская, Е. З. Неразрушающий контроль физико-механических свойств оксидно-цинковых варисторов / Е. З. Коварская, И. Б. Москоуленко // В мире НК. — 2012. — № 4 (58). — С. 5–8.
5. Баранов, В. М. Определение констант упругости образцов материалов, имеющих форму диска / В. М. Баранов // Заводская лаборатория. — 1972. — № 9. — С. 1120–1124.
6. Баранов, В. М. Ультразвуковые измерения в атомной технике / В. М. Баранов. — М.: Атомиздат, 1975. — 264 с. ■

Получено 21.07.17

© Е. З. Коварская, М. А. Красавина, А. В. Краснов, С. И. Пугачев, М. С. Шадрин, 2018 г.

Д. т. н. В. В. Кузин¹ (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров¹, В. Л. Реутов², В. В. Кощеев²

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

² ООО «ПК «Ремэлектропромнефть», г. Лысьва, Россия

УДК 666.3:546.281'261]:621.822

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ПЯТЫ УПОРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПОДШИПНИКА В УЗЛЕ ГИДРОЗАЩИТЫ УСТАНОВКИ ЭЛЕКТРОЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ

Приведены результаты исследований состояния рабочей пяты упорных подшипников из реакционно-спеченной керамики на основе карбида кремния (SiSiC-керамики) после демонтажа из гидрозащиты установки электроцентробежных насосов. На рабочей поверхности пяты выявлены многочисленные эксплуатационные повреждения, имеющие разную природу происхождения при трении. На основе систематизации этих повреждений разработаны рекомендации по усовершенствованию конструкции керамического упорного подшипника.

Ключевые слова: установка электроцентробежных насосов (УЭЦН), керамический подшипник, пята подшипника, SiSiC-керамика, эксплуатационные повреждения, трение.

ВВЕДЕНИЕ

Установки электроцентробежных насосов (УЭЦН), широко применяемые в нефтедобыче, обеспечивают высокую эффективность откачки на поверхность многокомпонентной пластовой жидкости в осложненных условиях [1–3]. Высокие абразивная способность и химическая агрессивность пластовой жидкости, в состав которой входят нефть, вода, высокотвердые частицы породы, свободный и растворенный газ, а также ее склонность к образованию отложений солей и парафинов являются основными причинами внезапных отказов узлов УЭЦН [4–6]. Для повышения эксплуатационной надежности этих установок используют систему планово-предупредительных работ [7]. Однако продолжительная разработка нефтяных месторождений и особенно завершающие этапы эксплуатации скважин усугубляют проблему надежности оборудования и сокращают время его межремонтной эксплуатации [8, 9]. Необходимость решения этой задачи определяет особую актуальность модернизации наиболее проблемных узлов УЭЦН [10, 11].

Анализ условий эксплуатации УЭЦН на разных скважинах, выполненный специалистами ПК «Ремэлектропромнефть», выявил причины недостаточной надежности узла «Гидрозащита». На основе результатов этого анализа сформиро-

вана программа модернизации этого узла, важным пунктом которой являлась замена упорного металлического подшипника на керамический. С использованием керамики на основе карбида кремния изготовили партию инновационных подшипников, прошедших апробацию в реальных условиях эксплуатации. При общем положительном результате проведенной замены были определены недостатки разработанной конструкции керамического подшипника. Для устранения этих недостатков проведено исследование, цель которого сформулирована следующим образом — с использованием выявленных эксплуатационных повреждений рабочей поверхности пяты упорного подшипника из реакционно-спеченного карбида кремния в гидрозащите УЭЦН разработать рекомендации по усовершенствованию подшипника.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели использовали методику, разработанную на основе синтеза методологических подходов к повышению эксплуатационной надежности работы УЭЦН и работоспособности керамических изделий [12, 13]. Изучали состояние рабочих поверхностей пяты упорного подшипника в гидрозащите, входящего в состав погружного оборудования. Насосный агрегат, состоящий из последовательно соединенных электродвигателя 1, гидрозащиты 2 и центробежного насоса 3, опускается в скважину на колонне насосно-компрессорных труб 4 в обсадной трубе 5 (рис. 1, а). Гидрозащита 2 передает вращательное движение от электро-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

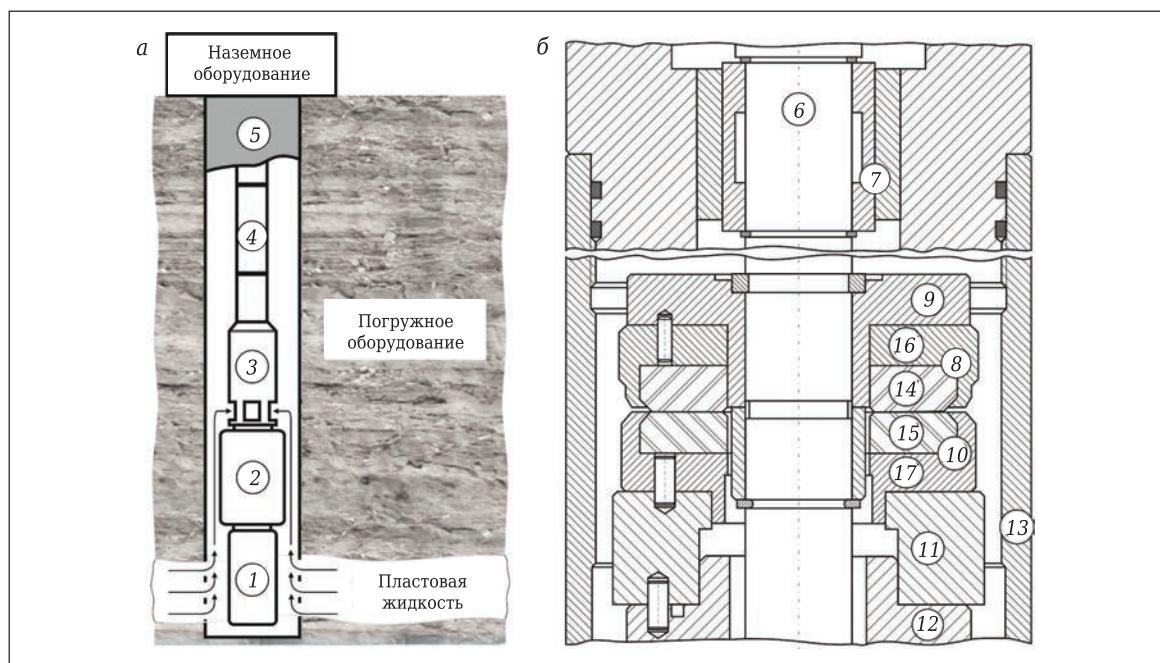


Рис. 1. Принципиальная схема УЭНЦ и конструктивное исполнение упорного подшипника в гидрозащите УЭНЦ

двигателя 1 к центробежному насосу 3, исключая при этом попадание пластовой жидкости во внутреннюю полость электродвигателя. Другая функция гидрозащиты — резервуар для трансформаторного масла, обеспечивающий компенсацию температурного изменения объема масла во внутренней полости электродвигателя. Вал 6 гидрозащиты вращается с частотой 3000 об/мин на четырех радиальных 7 и одном упорном подшипниках скольжения (рис. 1, б). Упорный подшипник состоит из пяты 8, закрепленной на основании 9 и вращающейся совместно с валом 6, а также неподвижного подпятника 10, закрепленного через основание 11 и теплообменник 12 в корпусе 13 гидрозащиты. Пята и подпятник выполнены сборными — вставки 14 и 15 из реакционно-спеченного карбида кремния (SiSiC-керамика) размерами $D \times d \times h = 66 \times 33 \times 10$ мм вклеены и завальцованы в обоймах 16 и 17 из стали 40X13. Вальцовка, препятствующая проворачиванию керамических вставок в обоймах, выполняется по их наружным конусным поверхностям (фаски) на четырех взаимно перпендикулярных участках.

Рабочая поверхность вставки 14 пяты выполнена гладкой, а рабочая поверхность вставки 15 подпятника разделена на восемь сегментов радиальными канавками специальной формы шириной 2 мм и глубиной 0,4 мм. Эти канавки обеспечивают подачу трансформаторного масла в зазор упорного подшипника скольжения и реализацию жидкостного трения этой пары трения. На наружной кромке вставки, образованной пересечением рабочей торцевой поверхности с наружной цилиндрической поверхностью, выполнена фаска размером $1,5 \text{ мм} \times 45^\circ$, а на внутренней кромке,

образованной пересечением рабочей торцевой поверхности с внутренней цилиндрической поверхностью, — фаска размером $0,5 \text{ мм} \times 45^\circ$.

Исследовали состояние рабочей поверхности двадцати трех вставок пяты демонтированных упорных подшипников гидрозащит УЭЦН после выработки межремонтного ресурса (370–400 сут). Для сравнительного анализа использовали исходную (до эксплуатации) пяту упорного подшипника. Приборное обеспечение исследований включало профилограф-профилометр Hommel Tester T8000 и сканирующий электронный микроскоп VEGA3 LMN. Для нанесения токопроводящей пленки углерода на поверхность керамики применяли установку катодного распыления Quorum Q150R ES. Эффективность этой методики доказана результатами, полученными ранее при анализе эксплуатационных повреждений рабочих поверхностей керамических инструментов [14–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования рабочей поверхности исходной пяты упорного подшипника позволяют констатировать ее практически «идеальное» состояние [17, 18]. Шероховатость рабочей поверхности вставки пяты из SiSiC-керамики не превышает $Ra = 0,01$ мкм; выкрашивания и поры размерами более 15 мкм отсутствуют. На ней присутствуют следы механической обработки в форме концентрических окружностей, созданных доводочным кругом и алмазной пастой. Однако эти следы не следует считать дефектами, способными влиять на эксплуатационные характеристики пяты, так как они не являются областями локального разрушения поверхностного слоя керамики.

На рабочей поверхности исходной вставки пяты обнаружены трещины 1 размерами до 10 мкм на границах зерен, мелкие выкрашивания 2 и поры 3, вскрывшиеся при механической обработке (рис. 2, а). На фаске размером 1,5 мм × 45° на наружной кромке вставки пяты выявлены единичные выкрашивания размерами до 0,1 мм, а на фаске размером 0,5 мм × 45° на внутренней кромке обнаружены многочисленные единичные выкрашивания размерами до 0,2 мм. Структура SiSiC-керамики, использованной для изготовления вставки пяты упорного подшипника, имеет характерный каркасный тип, сформированный плотноупакованными зернами 4 первичного карбида кремния размерами до 30 мкм (рис. 2, б). Пространство вокруг этих зерен заполнено мелкими зернами 5 вторичного карбида кремния размерами до 5 мкм и чистого кремния. На границах зерен обнаружено железо в виде компактных скоплений. Свойства SiSiC-керамики приведены в статье [17].

На рис. 3 показаны общий вид пяты со вставкой из SiSiC-керамики упорного подшипника после 400 сут эксплуатации и микрофотографии отдельных фрагментов ее рабочей поверхности. Эту вставку выбрали в качестве примера для обсуждения результатов исследования из-за наличия критических эксплуатационных повреждений. Видно, что рабочая поверхность вставки пяты имеет весьма дефектный и неоднородный вид; эксплуатационные повреждения представлены в виде задиров, выкрашиваний, трещин, сколов, кольцевых следов трения, рисок, царапин и наплывов от пластической деформации (см. рис. 3, а). Эта совокупность повреждений свидетельствует о весьма сложных трибологических процессах, протекающих в паре трения «пята – подпятник» керамического упорного подшипника в среде трансформаторного масла.

На рабочей поверхности вставки пяты выделяются три кольцевые области, имеющие специфический морфологический рисунок и разную степень поврежденности. Этим областям, являющимся результатом разных условий трения в паре трения пята – подпятник на разных диаметрах вставки пяты, были присвоены индексы А, Б

и В, причем область А примыкает к внутренней кромке вставки пяты, а область В — к внешней кромке. Границы между выделенными областями имеют условный вид, и одна область плавно переходит в другую. Кольцевые области А, Б и В с их специфическими морфологическими рисунками присутствуют на рабочих поверхностях всех исследованных керамических вставок, однако их ширина изменяется в широком диапазоне.

Особого внимания заслуживают многочисленные радиальные трещины 1 двух видов, зародившиеся на внутренней кромке вставки и растущие к ее внешней кромке. К первому виду отнесены короткие трещины, длина которых не превышает ширину кольцевой области А, а ко

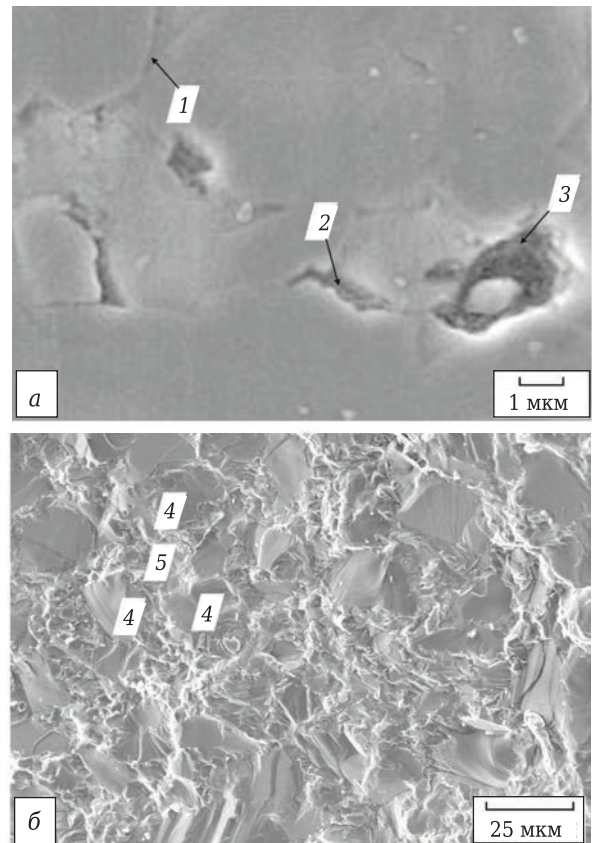


Рис. 2. Дефекты на рабочей поверхности вставки пяты (а) и структура SiSiC-керамики (б)

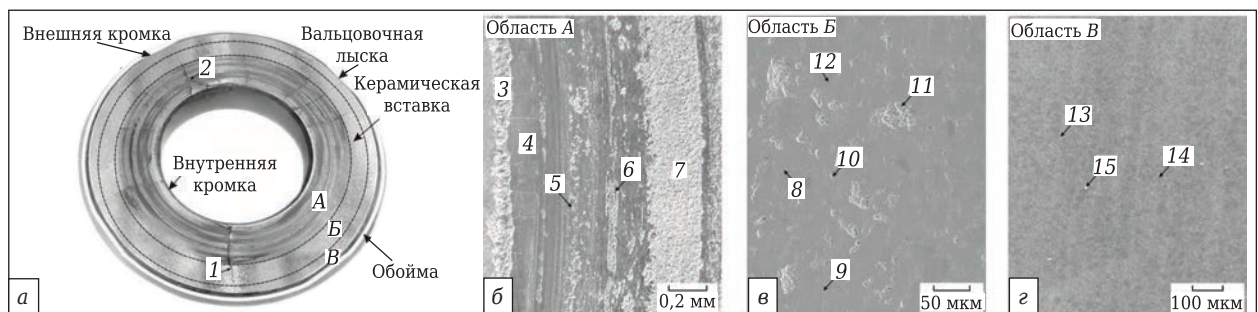


Рис. 3. Эксплуатационные повреждения рабочей поверхности пяты из SiSiC-керамики

второму — длинные трещины, остановившие свой рост в кольцевых областях *Б* и *В*. В отдельных случаях происходит слияние короткой трещины 2 с короткой трещиной в непосредственной близости от внутренней кромки вставки. Наиболее крупные трещины берут начало в секторах, расположенных напротив «вальцовочных лысок» на внешней кромке вставки, которые могут являться концентратором напряжений. В керамике на этих участках под действием сил вальцевания формируются сжимающие напряжения, препятствующие зарождению трещин на внешней кромке вставки пяты, но значительно влияющие на интенсивность и траекторию роста трещин, зародившихся на внутренней кромке.

Установлено, что кольцевая область *А* имеет наибольшее число эксплуатационных повреждений по сравнению с другими областями (*Б* и *В*), имеющими разную природу происхождения при трении (см. рис. 3, б). На внутренней кромке вставки (на месте «бывшей» фаски размером 0,5 мм × 45°), принадлежащей кольцевой области *А*, образуются множественные выкрашивания 3 разных форм и размеров, объединенные в непрерывную цепочку. Цепочка этих выкрашиваний имеет хаотичные по форме границы как с рабочей, так и с внутренней цилиндрической поверхностью керамической вставки. Морфология поверхности этой кольцевой области характеризуется хаотичным сочетанием гладкой поверхности, образованной пластически деформированным слоем 4, и поверхности с развитым рельефом, сформировавшейся в результате разрушения поверхностного слоя керамики. На поверхности пластически деформированного слоя имеются многочисленные наплывы перемещающегося материала и следы пластического выдавливания материала. Более подробно этот процесс проанализирован в публикации [20]. Участки с развитым рельефом имеют локализованную 5, протяженную 6 и кольцевую 7 формы, причем локализованные и протяженные области хаотично распределены на концентрических траекториях. Ширина участков кольцевой формы (задиры) не превышает 0,5 мм.

Морфологию поверхности кольцевой области *Б* формирует тонкий и достаточно ровный пластически деформированный слой материала с единичными наплывами 8 перемещающегося материала и следами трения в виде сегментов концентрических окружностей 9 (см. рис. 3, в). На этой поверхности хаотично располагаются многочисленные вырывы 10 зерен вторичного карбида кремния и участки 11 локального разрушения поверхностного слоя керамики. Размеры этих участков не более 50 мкм, а форма соответствует типичной форме вторичной фазы керамики. Областей разрушений размерами более 50 мкм и глубиной более 5 мкм, образованных в результате вырыва или разрушений зерен первичного карбида кремния, на рабочей поверхности вставки

не обнаружено. Другим характерным дефектом поверхности кольцевой области *Б* являются радиальные трещины, пересекающие или остановившие свой рост в этой области, а также трещины 12, зародившиеся в участках локального разрушения поверхностного слоя керамики.

Состояние поверхности кольцевой области *В* можно определить как бездефектное и созданное в результате прецизионной жидкостной обработки, на которой заметны следы концентрических окружностей 13 от трения (см. рис. 3, г). На этой поверхности, состояние которой можно охарактеризовать как идеальное для высоконагруженной пары трения, присутствуют единичные вырывы 14 фрагментов зерен вторичного карбида кремния, шаржированные твердые частицы 15 и устья остановившихся радиальных трещин. На фаске (1,5 мм × 45°), выполненной на внешней кромке и принадлежащей этой области, выкрашиваний не обнаружено.

Обобщая специфику эксплуатационных повреждений на поверхности трех кольцевых областей, можно отметить, что наиболее неблагоприятные условия трения на керамической вставке пяты формируются в кольцевой области *А*, а самые благоприятные — в кольцевой области *В*. Эти условия трения определяются скоростью скольжения (скорость на внешней кромке вставки в 2 раза больше, чем на внутренней), условиями смазки, в том числе ее наличием (к кольцевой области *А* затруднен ее подвод), силовыми и тепловыми нагрузками (силовые нагрузки больше на внутренней кромке вставки, а тепловые — на внешней).

На основе результатов проведенного исследования разработаны и внедрены рекомендации по усовершенствованию конструкции упорного подшипника из реакционно-спеченного карбида кремния в гидрозащите УЭЦН и технологии его изготовления. Предложено изменить конструкцию обоймы пяты для более эффективного подвода трансформаторного масла к кольцевому участку *А* и обеспечения защиты внутренней цилиндрической поверхности и внутренней кромки керамической вставки пяты от циклических силовых воздействий. Обоснована также необходимость оптимизации усилия при выполнении операции вальцовки керамической вставки в стальной обойме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием разработанной методики исследования установлено, что рабочая поверхность вставки пяты имеет весьма дефектный и неоднородный вид. На этой поверхности имеются выкрашивания, трещины, сколы, кольцевые следы трения, риски, царапины и наплывы от пластической деформации, что свидетельствует о сложных трибологических процессах в паре

пяты – подпятник керамического упорного подшипника в среде трансформаторного масла.

На рабочей поверхности вставки пяты выделены три кольцевые области, имеющие разную степень поврежденности, причем кольцевая область, примыкающая к внутренней кромке вставки пяты, является наиболее поврежденной по сравнению с другими областями. Морфология поверхности этой области характеризуется хаотичным сочетанием гладкой поверхности, образованной пластически деформированным слоем,

и поверхности с развитым рельефом, сформировавшейся в результате разрушения поверхностного слоя керамики. На поверхности пластически деформированного слоя имеются наплывы перемещающегося материала, следы пластического выдавливания материала и царапины от абразивных частиц. Систематизация результатов исследований позволила сформулировать рекомендации по усовершенствованию конструкции упорного подпятника из SiSiC-керамики в гидрозащите УЭЦН.

Библиографический список

1. **Ивановский, В. Н.** Анализ работоспособности и надежности центробежных насосов в осложненных условиях эксплуатации / В. Н. Ивановский, В. И. Ивановский, А. А. Дарищев // Нефтепромышленное дело. — 2000. — № 9. — С. 26–30.
2. **Каплан, Л. С.** Эксплуатация осложненных скважин центробежными электронасосами / Л. С. Каплан, А. В. Семенов, Н. Ф. Раздояев. — М.: Недра, 2003. — 89 с.
3. **Персиянцев, М. Н.** Добыча нефти в осложненных условиях / М. Н. Персиянцев. — М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. — 653 с.
4. **Дарищев, В. И.** Комплекс работ по исследованию и снижению частоты самопроизвольных расчленений (РС-отказов) скважинных насосных установок / В. И. Дарищев, В. Н. Ивановский, Н. Ф. Ивановский. — М.: ВНИИОЭНГ, 2000. — 84 с.
5. **Чернова, К. В.** Эксплуатация глубинных электроцентробежных насосных установок в условиях интенсивного солеотложения / К. В. Чернова, Г. А. Антыкаев, В. В. Шайдаков // Современные наукоемкие технологии. — 2007. — № 10. — С. 28–33.
6. **Шерстюк, А. Н.** Режим работы погружного центробежного насоса для добычи нефти / А. Н. Шерстюк, Ю. Н. Анникова, Т. А. Ермолаева [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2005. — № 8. — С. 18–20.
7. **Дождиков, В. А.** Опыт эксплуатации и ремонт УЭЦН в ТПП «Когалымнефтегаз» / В. А. Дождиков // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 1998. — № 3. — С. 13, 14.
8. **Кудряшов, С. И.** Повышение надежности погружных систем УЭЦН на примере опыта эксплуатации в ОАО «Юганскнефтегаз» / С. И. Кудряшов // Нефтяное хозяйство. — 2005. — № 6. — С. 126, 127.
9. **Перельман, О. М.** Статистический анализ надежности погружных установок в реальных условиях эксплуатации / О. М. Перельман, С. Н. Пещеренко, А. И. Рабинович [и др.] // Надежность и сертификация оборудования для нефти и газа. — 2003. — № 3. — С. 28–34.
10. **Здольник, С. Е.** Повышение надежности УЭЦН для работы в условиях интенсифицированных скважин / С. Е. Здольник, Д. В. Маркелов // Бурение и нефть. — 2005. — № 5. — С. 20–23.
11. **Кудряшов, С. И.** Повышение надежности погружных систем УЭЦН на примере опыта эксплуатации в ОАО «Юганскнефтегаз» / С. И. Кудряшов // Нефтяное хозяйство. — 2005. — № 6. — С. 126, 127.
12. **Ухалов, К. А.** Методология оценки эксплуатационной надежности работы УЭЦН / К. А. Ухалов, Р. Я. Кучумов // Изв. вузов. Нефть и газ. — 2002. — № 4. — С. 26–29.
13. **Кузин, В. В.** Методологический подход к повышению работоспособности керамических инструментов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2006. — № 9. — С. 87, 88.
14. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
15. **Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.
16. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.
17. **Volosova, M. A.** Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Met. Sci. Heat Treat. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.
18. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 8. — С. 73–77.
19. **Kuzin, V. V.** Performance of channel cutters with ceramic plates in machining quenched steel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2013. — Vol. 33, № 1. — P. 24–28.
20. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 179–185.
21. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with SiSiC-ceramic surface condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 214–219.
22. **Кузин, В. В.** Технологическое обеспечение качества кромок колец пары трения из карбида кремния для торцовых уплотнений насосов / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 65–69.
23. **Кузин, В. В.** Влияние режимов алмазного шлифования на триботехнические характеристики керамики на основе оксида алюминия / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.
24. **Kuzin, V. V.** Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.
25. **Григорьев, С. Н.** Износ кольца из SiC керамики в контакте со стальным шариком / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров [и др.] : сб. тез. статей Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология 2015». — С. 188. ■

Получено 14.12.17

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, В. Л. Реутов,
В. В. Кошечев, 2018 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 (A4) — 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 Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

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, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is 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>

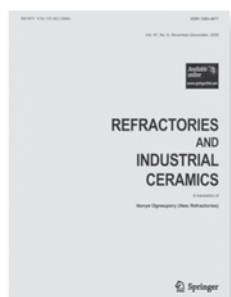
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

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!



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

Поздравляем юбиляра

К 80-летию ЮРИЯ ДМИТРИЕВИЧА САГАЛЕВИЧА

16 января 2018 г. исполнилось 80 лет заслуженному металлургу РФ, одному из старейших огнеупорщиков России **Юрию Дмитриевичу Сагалевичу**.

Ю. Д. Сагалевич родился в г. Ейске Краснодарского края. Свой трудовой путь он начал в 1956 г. в Украине после окончания Артемовского керамико-механического техникума пресовщиком цеха Красноармейского динасового завода, затем он работал мастером шамотного цеха № 1 на Красногоровском огнеупорном заводе, старшим производственным мастером, заместителем начальника, начальником цеха; одновременно Юрий Дмитриевич учился в Украинском политехническом институте, который закончил в 1971 г. по специальности химическая технология керамики и огнеупоров.

В 1969 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен директором Красногоровского огнеупорного завода. Под его руководством и при его непосредственном участии на заводе были созданы участки по производству огнеупоров для бесстопорной разливки стали и специальных корундовых огнеупоров для нужд обороны, проведена реконструкция помольного отделения динасового цеха, построено и выведено на проектную мощность новое прессовое отделение шамотных огнеупоров с полусухим способом прессования, построены комплекс с тремя современными туннельными печами в шамотном цехе № 1 и участок по производству непьющих мертелей в шамотном цехе № 2. Огромное внимание к социальной сфере превратило Красногоровку в один из красивых и благоустроенных городов в Украине. В парке отдыха был построен летний плавательный бассейн, реконструирован Дворец культуры. Заводской профилакторий был оснащен современным медицинским оборудованием. Широкий размах получило жилищное строительство. Ежегодно сдавалось в эксплуатацию не менее 100 квартир.

Благодаря большому производственному опыту и организаторским способностям в 1975 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен генеральным директором объединения «Укрогнеупорнатур». Работая в этой должности около 10 лет, Юрий Дмитриевич уделял большое внимание техническому перевооружению огнеупорной промышленности Украины. Были проведены большие работы по замене устаревшего оборудования. Неудовлетворительное состояние коксовых батарей требовало в 80-е годы их перекладки, для этого необходимо было более чем в 2 раза увеличить производство динасовых и шамотных изделий. Большое число газокамерных печей на Красногоровском и Красноармейском заводах подверглись капитальному ремонту, и параллельно начато



строительство 243-м туннельных печей для обжига динасовых коксовых огнеупоров, производство которых в 1981–1988 гг. достигло 63 тыс. т в год. Это позволило обеспечить не только ремонт коксовых батарей в Украине, но и отгрузку этих огнеупоров за рубеж. Строительство туннельных печей дало возможность вывести из эксплуатации газокамерные и кольцевые печи с использованием тяжелого ручного труда.

Умение объединить вокруг себя единомышленников, нестандартность мышления, стремление к поиску новых путей для реализации намеченных планов позволили объединению «Укрогнеупор» успешно решать любые поставленные задачи. За период

работы Ю. Д. Сагалевича в объединении было построено шесть 243-м туннельных печей для обжига динасовых изделий, два цеха по производству плит для бесстопорной разливки стали, цех теплоизоляционных вкладышей на Северском доломитном комбинате, созданы мощности по добыче огнеупорного сырья, освоено производство крупногабаритных блоков для строительства коксовых печей взамен штучных изделий. За эту работу коллективу разработчиков, в том числе и Ю. Д. Сагалевичу, было присвоено звание «Лауреат премии Совета Министров СССР».

В 1985 г. Ю. Д. Сагалевич был назначен начальником ВПО «Союзогнеупор» МЧМ СССР. Работая в этой должности, Юрий Дмитриевич отдал много сил и творческой энергии совершенствованию производственных процессов, освоению новых видов продукции, изменению хозяйственного механизма, автоматизации и механизации производственных процессов на огнеупорных предприятиях. В 1991 г. в связи со структурными изменениями в государственном аппарате на базе ВПО «Союзогнеупор» было создано ООО «Огнеупорпром», преобразованное затем в концерн «Огнеупорпром», генеральным директором которого был избран Ю. Д. Сагалевич.

Около 10 лет Юрий Дмитриевич являлся главным редактором журнала «Огнеупоры», который служил важнейшим источником информации для специалистов огнеупорной, металлургической и других отраслей промышленности. Обладая высокой работоспособностью, требовательностью к себе и к подчиненным, Юрий Дмитриевич пользовался большим авторитетом среди огнеупорщиков и металлургов. Его труд отмечен высокими государственными наградами — орденом Трудового Красного Знамени, орденом Дружбы народов, орденом «Знак Почета», медалями, Почетной грамотой Президиума Верховного Совета УССР; ему присвоено звание «Заслуженный металлург Российской Федерации».

Огнеупорщики России и стран СНГ, редакция журнала «Новые огнеупоры», друзья и коллеги сердечно поздравляют Юрия Дмитриевича с 80-летием и желают ему крепкого здоровья, успехов и счастья в жизни!

ABSTRACTS

UDC 666.762.45.017:620.193.4

Baddeleyite-corundum and chromium-oxide materials' corrosion testing in the alumina-phosphate glass melts

Remisov M. B., Kozlov P. V., Kazadaev A. A., Medvedev V. P., Malinkovich V. L. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 3–7.

The significance of the corrosion and erosion resistance was proved for the refractory materials' which are used in the directly heated electric kilns for the high-activity wastes (HAW) vitrification. The algorithm is given in the article to estimate the stability of these materials against the phosphate melts in the course of operation inside the electric kilns. The comparative tests in the alumina-phosphate melts with HAW simulators have been carried out for the refractory materials which have the superior quality then the Bk-33 bricks do. The results of the tests are of a great value for the lining material selection when designing both of glass-making kilns EP-500 with the extended service life, and of the removable and small-scale fusion units of next generation. Ill. 3. Ref. 7. Tab. 4.

Key words: corrosion, glass-attack resistance, baddeleyite-corundum refractories, chrome-alumina-zircon refractories, industrial vitrification kilns, high-activity wastes (HAW), alumina-phosphate glass, thermo-viscosimetric characteristics.

UDC 661.682.001.5

Comparative analysis for the microsilica materials of various manufacturers

Zemlyanoi K. G., Kormina I. V., Pavlova I. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 8–17.

The investigating results are given for different kinds of microsilica materials of both domestic and foreign production, their physical, chemical and technological properties were defined, and the structural features were established. The assumptions were made on the influence of the microsilica's properties and structure on the rheological characteristics of the concretes with the silica admixtures. Ill. 13. Ref. 17. Tab. 8.

Key words: microsilica, grain-size distribution, X-Ray diffraction pattern, thermogram, Raman spectroscopy.

UDC 66.028:621.979

The loose materials metering

Shlegel' I. F., Shaeovich G. Ya., Shul'ga S. S., Klochkov A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 18–20.

The weight and volume metering were compared in the article and some advantages of the volume metering were defined. The methods of the volume metering accuracy improvement were regarded by the examples of the semi-dry press' metering device and of the pneumatic compensator's metering device's aspiration quality. Ill. 5. Ref. 3.

Key words: volume metering device, weigh metering device, semi-dry press, aspiration, pneumatic compensator.

UDC 666.1.031:666.76.043.2

Universal structure for the thermal insulation of the glass-making tanks

Dzuzer V. Ya. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 21–25.

The innovative universal structure of the glass-melting tanks' thermal insulation is proposed in the article for the

manufacturing of the tinted glass with different chemical compositions. The solid insulation sections separating by means of the air gaps reduces the resulting thermal flow in the surrounding environment by 30 and 14 % for the tank's bottom and the walls respectively. Ill. 3. Ref. 7. Tab. 5.

Key words: glass-making furnace, glass-melting tank, lining's structure, thermal insulation, thermal transport.

UDC 666.3:546.62-31'171]:623-1/-8

The sintering of the aluminum-oxynitride powder prepared by means of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method

Galakhov A. V., Zelenskii V. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 26, 27.

The investigating results are given in the article on the sintering of the aluminum-oxynitride powder prepared by means of SHS-method in the nitrogen-containing gel. It was established that without the intensive mechanical grinding it presents itself as problematic to use the aluminum-oxynitride powder prepared by means of the SHS-method in the aluminum-containing alumogel because of their low level specific surface. To solve this problem one has to have the equipment fitted with the grinding containers lined with the high-dense plates, as well as with the grinding balls made out of the same material — $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$. Ill. 3. Ref. 9.

Key words: aluminum-oxynitride powder, silicon-oxynitride ceramics (alon), nitrogen-containing gel, SHS-process, powder specific surface.

UDC 666.762.64.046.512:662.749.3

Coal-tar resin based surface modification of the fused periclase grains

Borovik S. I., Soldatov A. I. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 28–32.

The investigating results are given for the chemical composition and microstructure of the fused periclase grains. The method is developed for the coal-tar resin based modification of the periclase crust's grains which allows to reduce the grain's porosity and to increase the grain surface adhesion of the carbon binder in the course of the carbon-containing refractory manufacturing. Ill. 6. Ref. 4. Tab. 3.

Key words: fused periclase, periclase crust, coal-tar resin, periclase surface modification.

UDC 666.3:546.271'261].017:539.218

High-density boron-carbide ceramics

Perevislov S. N., Shcherbak P. V., Tomkovich M. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 1. — P. 33–37.

The porous blank samples of $\text{B}_4\text{C} + \text{C}$ and $\text{B}_4\text{C} + \text{C} + \text{Si}$ materials were impregnated by liquid silicon to obtain the high-dense product whose the relative density is equal to 99,0 %, and porosity equal to 0,9 %. The silicon impregnation was carried out by means of the sample saturation through the usable blank samples $\text{SiC} + \text{C}$. This method allows to reduce both the carbide grains dissipation in the silicon solution and the creation of the $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$ phase, this reduces the fragility of the product and thereby improving the mechanical characteristics of the B_4C ceramics. Ill. 4. Ref. 22. Tab. 2.

Key words: reaction bonded boron carbide (RBBC), siliconizing, usable blanks, silicon carbide, silicon melt.

UDC 666.762.14:621.039.542.33(510)

Dense mullite ceramic sintered by SPS and its behavior under thermal shock

Pengfei Wang, Xudong Luo, Sai Wei, Zhipeng Xie, Jialin Sun // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 38–42.

This article reported the influence of raw material, sintering temperature, particle size and Al_2O_3 content on densification of mullite ceramics. Thermal cycle treatments were conducted to evaluate thermal shock resistance of samples. Microstructures of samples were also investigated to reveal effects of various parameters and thermal test. Flexural strength retention rises while density decreases, resulting from increasing extra space for stress release. Tridymite precipitation is found to be harmful in improving thermal shock resistance. Ill. 7. Ref. 15. Tab. 2.

Key words: mullite, SPS, thermal shock resistance.

UDC 666.3:546.62-31]:621.7.029

The investigation of the finely-crystalline aluminum-oxide coating formation on the powder aluminum blanks surface in course of its filtration combusting

Ivanov D. A., Sitnikov A. I., Val'yano G. E., Shlyapin S. D. // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 43–48.

The forming of the finely-crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coating on the powder aluminum blank (PB) surface was investigated in the course of its filtration combustion (FC) on the air. The fine-ground sodium silicate glass was used as the activating agent of the filtration combustion introduced into the powder aluminum blanks (1 mass percent). It was established that the full-surface finely-crystalline aluminum-oxide coating 30–50 centimeters in thickness forms after the end of the filtration combustion, having the crystals of the size within 0,1–2,0 millimeters. The density of the samples is 2,3 g/cm³, the open porosity is 15 %, the ultimate bending stress is 120 MPa, cracking resistance is 3,6 MPa·m^{1/2}, Brinell hardness number is 32. Ill. 6. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: aluminum-oxide coating, powder blank (PB), finely-ground sodium silicate glass, reaction sintering, filtration combustion (FC), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), gas-transport reactions.

UDC 666.762.8:621.357.1

The physical and performance characteristics improving of the coal-graphite lining with lithium additives

Bazhin V. Yu., Saitov A. V. // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 49–54.

The hardening problem of the coal-graphite lining for its protection against both of sodium and alumina-cryolite melts (ACM) diffusion is discussed in the article. The analytical estimation showed that the main protections against the various electrolyte solutions impacts on the coal-graphite lining are the different coatings which didn't have the widespread application because of their complete failure. It was demonstrated that the lithium additions to the alumina-cryolite melts influence positively on the coal-graphite bottom lining's properties. It was established that the lithium influences actively on the lining's physical and performance characteristics in the result of intercalation. The coal-graphite lining's properties improving is confirmed in the course of the series of experimental works carried out with the lithium electrolytes. Ill. 6. Ref. 31. Tab. 1.

Key words: coal-graphite lining, alumina electrolyser, electrolysis, lithium intercalation, electrolyte, cathode unit.

UDC 666.762.11-492.3-127

Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 5. The influence of the fineness degree and the moisture of the molding mixture on the aggregate's pelletizing capacity and physical and technical properties

Sokov V. N. // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 55–59.

It was established that there are three stages of the molding mixtures pelletization process: the nucleation, the pellets growth, and the mass-exchange between the pellets. The surfactant admixture improves the pelletizing, reduces the molding moisture and increases the raw pellets strength. The fineness degree of the initial material influences significantly on the capillary coupling forces which are the basic ones in the molding mixtures pelletizing. Ill. 4. Tab. 2.

Key words: alumina-polystyrene-foam masses, granulated corundum aggregate, wettability, components fineness degree, phases contact surface, pelletizing.

UDC 666.76.017:620.179.163

Non-destructive testing of the physical and mechanical properties for the zinc-oxide variable resistors of different suppliers

Kovarskaya E. Z., Krasavina M. A., Krasnov A. V., Pugachev S. I., Shadrina M. S. // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 60–62.

The non-destructive acoustic method was used to investigate the physical and mechanical properties of the zinc-oxide ceramic variable resistors manufactured by the leading foreign companies such as ABB, Epcos, as well as by the Sankt-Petersburg's Energy-protective Works. The results of this acoustic method are given and discussed in the article in application to the properties determination of the variable disc-shaped resistors with the different diameter-to-height ratio. It was noticed that the dispersivity of the powders which are used in the molding influences the variable resistors' physical and mechanical properties. Ill. 3. Ref. 5. Tab. 3.

Key words: non-destructive testing (NT), zinc-oxide variable resistors (ZOR), natural vibration frequencies (NVF).

UDC 666.3:546.281'261]:621.822

Service-induced damages of the ceramic thrust bearing pivot in the seal section of the electro-centrifugal pumping plant

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Reutov V. L., Koshcheev V. V. // New Refractories. — 2018. — No 1. — P. 63–67.

The investigating results are given in the article for the working pivot behavior of the thrust bearings made out of the reactively sintered silicon carbide ceramics (SiSiC-ceramics) after the electro-centrifugal pump's dismantle out of the seal section. Numerical breakages of different friction origin were found on the pivot's working surface. The classification of these breakages allowed to draw up the specific recommendations on the ceramic thrust bearing design improvement. Ill. 3. Ref. 20.

Key words: electro-centrifugal pump's plant (ECP), ceramic bearing, thrust bearing pivot, SiSiC-ceramics, service-induced damages, friction.

2018



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

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

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 970 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@misys.ru

Адрес издательства:
119991, Москва,
Ленинский проспект,
д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83

**Подписку можно также оформить
через агентство ООО «Урал-Пресс»:**
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)



МАГНЕЗИТ
вместе создавать

19–20 АПРЕЛЯ
2018 ГОДА

МОСКВА. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛЫ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магnezит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Alkermis GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод», Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК», VGH Viktoria Garten, Поселье Эрцконтор ГмбХ», Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект», ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4
ТЕЛ.: +7 (962) 979-00-86, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU