



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

6

ИЮНЬ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕШУКОВ О. Ю.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
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.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДАВЫДОВ С. Я.	СТОЛИН А. М.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	СУВОРОВ С. А.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
КАЛЕНДА А. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СЫРЫХ В. А.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	
ЛУКИН Е. С.	ФИЛОНОВ М. Р.	
	ШЕВЧИК А. П.	

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@mis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 22.06.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Филатова О. А., Точилкин Виктор В. Совершенствование процесса разливки металла и конструкции огнеупорного оборудования системы промежуточный ковш – открытая струя – кристаллизатор сортовой МНЛЗ.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Шаяхметов У. Ш., Шаяхметов А. У., Захаров А. В., Хамидуллин А. Р., Газизова А. Т. Огнеупорные композиции на основе пирофиллитового сырья.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М., Казаков Ю. М., Волков Е. Б. Трубопроводный пневмотранспорт с использованием кинетической энергии контейнеров.....14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Варфоломеев М. С., Щербаклова Г. И. Разработка огнеупорных композиций для изготовления высокотермостойких керамических изделий в литейном производстве.....18

Иванов Ю. Ф., Хасанов О. Л., Петюкевич М. С., Полисадова В. В., Бикбаева З. Г., Тересов А. Д., Калашников М. П., Толкачев О. С., Кузичкин Е. Е. Эволюция структурно-фазовых состояний в поверхностном слое керамики из карбида кремния при электронно-пучковой обработке.....24

Ломанова Н. А. Синтез и термические свойства нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$29

Амареану М., Мелита Л. Нетрадиционные глиноземистые связки: связь между составом и свойствами.....34

Аунг Хтут Тху, Захаров А. И. Получение неорганической связки для холоднотвердеющих смесей.....41

Тарасовский В. П., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Васин А. А., Рыбальченко В. В., Сидорцова О. Л. Структура и фазовый состав порошка, полученного из химически диспергированного алюминий-молибденового сплава.....46

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Мельник Ю. А. Влияние рельефа поверхности на напряженно-деформированное состояние основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики при установившемся теплообмене.....50

ЭКОЛОГИЯ

Гольцов А. Б., Логачёв К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А., Ходаков И. В. Исследование распределения скоростей воздушного потока, закрученного вращающимся цилиндром-отсосом.....56

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г. XVI Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19–20 апреля 2018 г.)..... 61

Abstracts.....71

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Filatova O. A., Tochilkin Viktor V. Improvement of the metal casting process and refractory equipment design in the intermediate ladle – open jet – the continuous billet caster mold's installation.....3

RAW MATERIALS

Shayakhmetov U. Sh., Shayakhmetov A. U., Zakharov A. V., Khamidullin A. R., Gazizova A. T. The refractory composites on base of the pirophyllite raw materials.....8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Valiev N. G., Tauger V. M., Kazakov Yu. M., Volkov E. B. Pipeline pneumatic conveyor with using the container's kinetic energy.....14

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Varfolomeev M. S., Shcherbakova G. I. The refractory compositions designing for the highly-heat-resistant ceramic products in the foundry practice.....18

Ivanov Yu. F., Khasanov O. L., Petyukevich M. S., Polissadova V. V., Bikbaeva Z. G., Teresov A. D., Kalashnikov M. P., Tolkachev O. S., Kuzichkin E. E. The structure and phase condition's evolution in the silicon carbide ceramics surface layer under the electron-beam treatment.....24

Lomanova N. A. Synthesis and thermal properties of the nano- and macro-crystalline $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ceramic materials.....29

Amareanu M., Melita L. Non-traditional aluminous binders: composition — properties correlations.....34

Aung Khtut Tkhu, Zakharov A. I. The inorganic bond preparation for the cold-hardening mixtures.....41

Tarasovskii V. P., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Vasin A. A., Rybal'chenko V. V., Sidortsova O. L. Structure and phase composition of the powder prepared out of the chemically dispersed aluminum-molybdenum alloy.....46

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Mel'nik Yu. A. The surface relief pattern influence on the strain-stress state of the Si_3N_4 -ceramics' basic structure elements under the steady-state heat transfer.....50

ECOLOGY

Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A., Khodakov I. V. The investigation of the air flow distribution swirling by the rotating suction cylinder.....56

INFORMATION

Gavrik G. G. XVI International conference of refractorists and metallurgists (April 19–20, 2018).....61

Abstracts.....71

Д. т. н. К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, к. т. н. О. А. Филатова,
д. т. н. Виктор В. Точилкин (✉)

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

УДК 621.746.047:669.054.2

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА И КОНСТРУКЦИИ ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ – ОТКРЫТАЯ СТРУЯ – КРИСТАЛЛИЗАТОР СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрены процесс движения потоков стали и огнеупорные конструкции системы промежуточный ковш (ПК) – открытая струя (ОС) – кристаллизатор сортовых машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Отмечены особенности управления потоками металла в исследуемой системе. Представлены особенности конструкции элементов сортовой МНЛЗ, которые обеспечивают рациональное прохождение разливаемого металла в системе ПК – ОС – кристаллизатор. Усовершенствование конструкции обеспечило рациональное движение потоков жидкого металла в кристаллизаторе и создало условия для повышения качества сортовой заготовки.

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

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование огнеупорных конструкций [1], обеспечивающих движение потоков жидкого металла из сталеразливочного ковша [2] в промежуточный ковш (ПК) [3] и далее в кристаллизатор сортовой МНЛЗ [4] открытой струей (ОС) (рис. 1) [4, 5] создает условия для рациональной и безаварийной работы сортовой МНЛЗ. Определяющую роль здесь играет система ПК – ОС – кристаллизатор [4].

Система ПК – ОС – кристаллизатор и ее элементы [4] обеспечивают рациональное движение потоков жидкой стали в ПК [6, 7] и затем в кристаллизаторе [8]. Непрерывную разливку жидкого металла в сортовых МНЛЗ обеспечивают двумя способами: открытой струей (без защитного погружаемого стакана) и закрытой струей (с использованием защитного погружаемого стакана) [8, 9]. Разливка жидкой стали из ПК в кристаллизатор открытой струей наиболее широко применяется на высокоскоростных сортовых МНЛЗ [4, 9].

Оборудование для разливки ОС разливочного отверстия ПК и кристаллизатор являются важнейшими компонентами системы ПК – ОС – кристаллизатор [10].

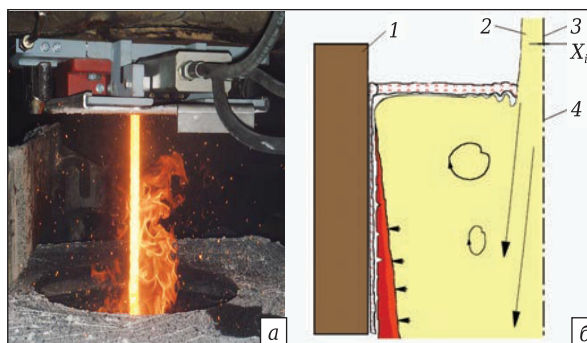


Рис. 1. Подача стали в кристаллизатор сортовой МНЛЗ открытой струей: а — общий вид; б — компоновка подсистемы открытая струя – кристаллизатор; 1 — гильза кристаллизатора; 2 — открытая струя; 3 — центральная ось открытой струи; 4 — ось кристаллизатора; X_i — смещение оси кристаллизатора относительно оси открытой струи

В кристаллизаторе жидкая сталь, непрерывно подаваемая через конструкции разливочного отверстия из ПК открытой струей, кристаллизуется по внутренней поверхности сортовой заготовки, и на выходе из кристаллизатора оболочка из затвердевшего металла образует полость с жидким металлом, внутри которой в направлении от стенок к центру продолжается кристаллизация [11]. Смещение оси ОС от центральной продольной оси кристаллизатора влияет на параметры разливки и качество непрерывно-литой заготовки [11, 12].



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

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 2 показан комплект огнеупорного оборудования разливочного отверстия при перемещении стали ОС [9, 10]. Данный комплект обеспечивает подачу ОС стали в кристаллизатор сортовой МНЛЗ.

Основное условие совместного размещения на сортовой МНЛЗ оборудования разливочных отверстий ПК и кристаллизатора — обеспечение совпадения осей ОС стали и кристаллизатора ($x_i = 0$) или работа системы ПК – ОС – кристаллизатор сортовой МНЛЗ со значениями смещений x_i в пределах допустимых (x_d) технологическими требованиями

$$x_i \leq x_d,$$

где x_i — смещение оси кристаллизатора относительно оси ОС; x_d — допустимые значения смещений оси кристаллизатора относительно оси ОС.

Расположение оси ОС стали определяют расположением огнеупорного оборудования разливочного отверстия в корпусе ПК [13], а также износом отверстий гнездового блока и стакан-дозатора в процессе разливки металла [10].

Для оценки особенностей процесса разливки в системе ПК – ОС – кристаллизатор при различных значениях смещения осей ОС и кристаллизатора x_i (см. рис. 1) проведено математическое моделирование [14].

С использованием пакета программ твердотельного моделирования [14] была построена модель внутреннего объема металла [5], перемещающегося через огнеупорные вставки разливочного отверстия ПК открытой струей в верхнюю часть кристаллизатора сортовой МНЛЗ [9]. Для каждого случая модель делили на конечные элементы. Количество элементов варьировали

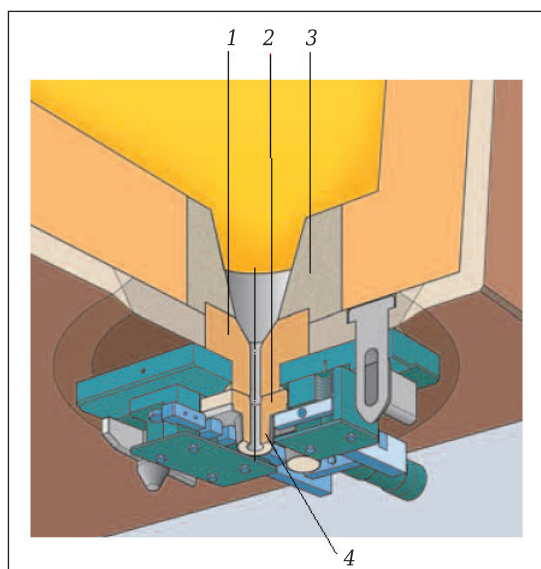


Рис. 2. Комплект огнеупорного оборудования разливочного отверстия: 1 — гнездовой блок; 2 — стакан-дозатор; 3 — набивная смесь; 4 — втулка стакан-дозатора

в зависимости от сложности и компоновки конструкции рассчитываемой системы ПК – ОС – кристаллизатор [14].

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ПК – ОС – КРИСТАЛЛИЗАТОР ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ

При составлении модели [14] использованы следующие уравнения: в качестве уравнения, описывающего движение жидкости в области моделирования, принимаем уравнение Навье – Стокса для нестационарных потоков жидкости (жидкого металла), неразрывности потока [5, 14].

Геометрия модели определяется компоновкой оборудования разливочного отверстия ПК и расположением кристаллизатора относительно струи жидкой стали. Масштаб модели составлял 1:1. Соответствующие уравнения имеют вид [5, 14]:

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

где $\vec{u}$ — вектор скорости жидкости; $\vec{F}$ — вектор объемных сил; ρ — плотность стали; p — давление жидкости; ∇p — градиент давления; ν — коэффициент кинематической вязкости; $\nabla^2 \vec{u}$ — лапласиан $\vec{u}$.

Вектор объемных сил с учетом действующего гравитационного поля Земли определяют в выбранной системе координат как

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\rho \cdot g \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где g — ускорение свободного падения.

При расчете турбулентных течений металла в кристаллизаторе используют $(k - \epsilon)$ -модель турбулентной вязкости [5, 14]. При этом считается, что на основании гипотезы Буссинеска коэффициент вязкости, входящий в уравнения Навье – Стокса, включает молекулярную μ и турбулентную вязкости μ_T . При этом к основным уравнениям (1) и (2) добавляются два дополнительных уравнения: уравнение распространения турбулентной кинетической энергии k :

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \vec{u} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \cdot \nabla k \right) + P_k - \rho \epsilon$$

и уравнение развития скорости диссипации турбулентной энергии ϵ :

$$\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \rho \vec{u} \cdot \nabla \epsilon = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \cdot \nabla \epsilon \right) + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P_k - C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{k},$$

где C_{μ} , $C_{\epsilon 1}$, $C_{\epsilon 2}$, σ_k , σ_ϵ — эмпирические коэффициенты; k — кинетическая энергия турбулентного потока; ∇k — градиент кинетической энергии турбулентного потока; $\nabla \epsilon$ — градиент скорости диссипации турбулентной кинетической энергии.

гии; P_k — член генерации; ε — скорость диссипации турбулентной кинетической энергии.

Значения эмпирических коэффициентов приведены ниже:

C_{η}	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε
0,99	1,44	1,92	1	1,3

В математической модели процесса разлива металла были сделаны допущения:

1. Моделируемый процесс протекает в объеме, ограниченном контуром области моделирования.

2. Жидкость является вязкой и несжимаемой.

3. Скорость истечения жидкости из сталеразливочного ковша в ПК задана и постоянна.

4. Расход стали из ПК открытыми струями в кристаллизаторы равен расходу жидкости из сталеразливочного ковша в ПК.

Математическое моделирование осуществляли с учетом начальных и граничных условий. Начальные условия дополняют уравнения (1): температура металла в промежуточном ковше 1555 °С, скорость вытягивания заготовки 2,8 м/мин, динамическая вязкость стали 0,006 Па·с.

РАСЧЕТНАЯ СЕТКА

Каждую модель делили на конечные элементы [5, 14]. Количество элементов варьировали от 43399 до 43486 в зависимости от смещения осей. Количество конечных элементов после разбиения модели при различных значениях смещения осей представлено ниже:

Модель ПК – кристаллизатор — смещение осей ПК и кристаллизатора, мм	Количество конечных элементов сетки
0	43486
1,5	43399
2,5	43423
5	43418
7,5	43429

Сеточная математическая модель системы ПК – ОС – кристаллизатор и отдельных ее элементов представлена на рис. 3.

Граничные условия (границы отмечены на рис. 3)

На входе расчетной области задали начальную скорость потока металла для сечения заготовок 150×150 мм $\vec{u} = 1,11$ м/с.

На жидкую сталь, находящуюся вблизи твердых поверхностей (стенок), действует пристеночное прилипание

$$\vec{u} = 0. \quad (3)$$

Данное граничное условие устанавливают на все внутренние стенки ПК, поверхности защитной трубы, стакана-дозатора.

Вдоль плоскости симметрии задали условие

$$\vec{n} \cdot \vec{u} = 0, \quad (4)$$

где $\vec{n}$ — орт, перпендикулярный к свободной поверхности или плоскости симметрии.

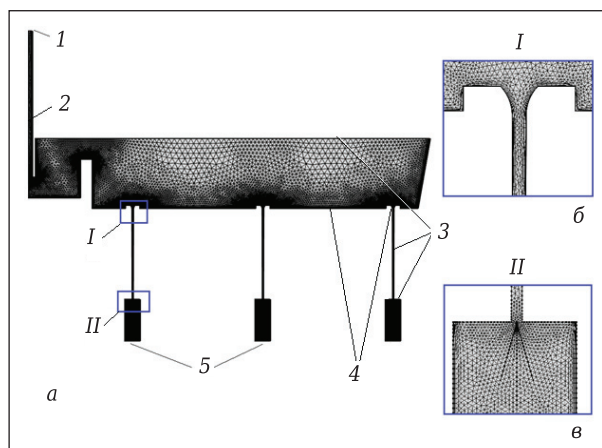


Рис. 3. Сеточная математическая модель: а — модель ПК (правая часть, отделенная и развернутая по плоскости симметрии, — ось центрального ручья); б — разливочное отверстие ПК — вид I; в — верхняя часть кристаллизатора — вид II; 1 — вход расчетной области — начало защитной трубы, закрепленной на сталеразливочном ковше; 2 — плоскость симметрии ПК; 3 — свободные поверхности (зеркало металла в ПК, кристаллизаторе, свободная поверхность открытой струи); 4 — область нахождения жидкой стали вблизи твердой поверхности (стенок) — разливочного отверстия и дна ПК; 5 — выход из расчетной области

На свободных поверхностях (зеркало металла в ПК, кристаллизаторе, свободная поверхность ОС) задали условие прилипания

$$\vec{n} \cdot \vec{u} = 0. \quad (5)$$

На выходе расчетной области целесообразно задавать давление жидкости, как правило, нулевое $p = p_0 = 0$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОТОКОВ МЕТАЛЛА В СИСТЕМЕ ПК – ОС – КРИСТАЛЛИЗАТОР

Параметрами течения ОС из разливочного отверстия ПК в кристаллизатор и далее движения затопленных струй жидкой стали в самом кристаллизаторе являются векторы скоростей в поперечной плоскости кристаллизатора. На рис. 4 показаны картины линий тока, на рис. 5 — векторов скоростей потоков металла в продольном сечении кристаллизатора при различных смещениях осей кристаллизатора и ОС стали.

При отсутствии смещения осей поток металла равномерно перемещается вдоль кристаллизатора, линии тока симметричны относительно его оси.

При смещении осей линии тока сдвигаются в противоположную сторону от стенки кристаллизатора, что приводит к возникновению скоростных потоков у стенок и размыву корочки слитка. При больших линейных смещениях значительно увеличивается разность величин скоростей у правой и левой стенок кристаллизатора. Эта

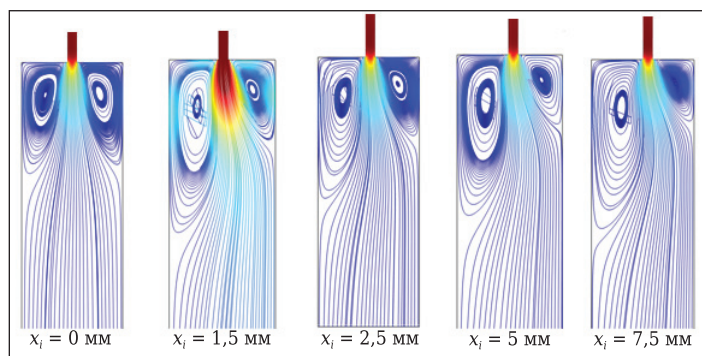


Рис. 4. Линии тока жидкой стали в кристаллизаторе

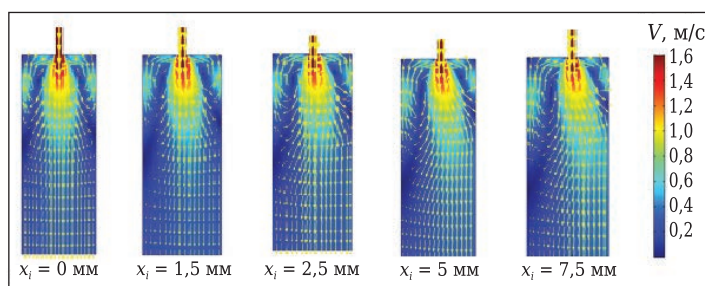


Рис. 5. Векторы и поля скоростей жидкой стали в кристаллизаторе

Библиографический список

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

Vdovin, K. N. Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refract. Indust. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573. DOI: 10.1007/s11148-016-9889-6

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

Vdovin, K. N. New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Marochkin [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320. DOI: 10.1007/s11148-014-9716-x

3. **Точилкин, В. В.** Модернизация промежуточного ковша МНЛЗ для обеспечения повышения качества разливаемой стали / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2007. — № 2. — С. 5–7.

4. **Смирнов, А. Н.** Непрерывная разливка стали / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, Е. В. Штепан. — Донецк : ДонНТУ, 2011. — 482 с.

5. **Вдовин, К. Н.** Проектирование цехов сталеплавильного производства : учебник / К. Н. Вдовин, В. Ф. Мысик, В. В. Точилкин, Н. А. Чиченев. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2016. — 505 с.

6. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование металла в промежуточном ковше / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, М. В.

разница при рассчитанном максимальном смещении составляет 1,43 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена система ПК – ОС – кристаллизатор для подвода металла ОС в кристаллизатор с рациональной установкой конструкций разливочного отверстия ПК [15] относительно оси кристаллизатора сортовой МНЛЗ, что позволяет повысить качество сортовой непрерывно-литой заготовки за счет уменьшения несимметричности потоков стали относительно центральной оси сортового кристаллизатора и равномерного их распределения по его сечению.

Равномерное распределение потоков стали приводит к снижению скоростей струй жидкой стали у стенок кристаллизатора в области кристаллизующегося слитка, что обеспечивает рациональные условия для развития затвердевающей непрерывно-литой сортовой заготовки, имеющей небольшие сечения. Это также обеспечивает создание заданной корочки [9] сортовой заготовки и уменьшает возможность аварийных ситуаций — прорывов в процессе эксплуатации.

Семенов, А. Н. Русаков // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. — 2007. — № 1. — С. 43–46.

7. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Виктор В. Точилкин, Василий В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 3–5.

Vdovin, K. N. Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four-strand continuous caster / K. N. Vdovin, Viktor V. Tochilkin, Vasilii V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8. DOI: 10.1007/s11148-016-9916-7

8. **Гущин, В. Н.** Особенности подвода расплава в кристаллизаторы сортовых заготовок / В. Н. Гущин, В. А. Ульянов, С. А. Балан // Известия вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 11. — С. 31–35.

9. **Ячиков, И. М.** Моделирование роста корочки металла в сортовом кристаллизаторе при смещении струи относительно его оси / И. М. Ячиков, К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2017. — Т. 60, № 1. — С. 24–29.

10. **Вдовин, К. Н.** Сравнительный анализ применения различных систем быстрой замены стаканов-дозаторов при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, Р. И. Абдрахманов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 62–64.

11. **Сотников, А. Л.** Контроль соосности колебательного движения кристаллизатора с технологической

осью МНЛЗ / А. Л. Сотников, А. А. Шоломицкий // Металлург. — 2016. — № 10. — С. 45–50.

Sotnikov, A. L. Monitoring alignment of mold oscillatory motion with CCM process stream axis / A. L. Sotnikov, A. A. Sholomitskii // Metallurgist. — 2017. — Vol. 60, № 9/10. — P. 1046–1053. DOI: 10.1007/s11015-017-0406-z

12. **Сотников, А. Л.** Анализ силового нагружения шарниров и опор механизма качения кристаллизатора сортовой МНЛЗ / А. Л. Сотников, Н. А. Родионов, С. В. Птуха // Металлург. — 2014. — № 10. — С. 51–56.

Sotnikov, A. L. Analysis of mechanical loading of the hinges and supports of the mold vibration mechanism on a continuous caster / A. L. Sotnikov, N. A. Rodionov, S. V. Ptukha // Metallurgist. — 2015. — Vol. 58, № 9. — P. 883–891.

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

Vdovin, K. N. Analysis of operation of a steel-pouring ladle-tundish system for a section CBCM and improved refractory structures for the tundish receiving chamber

/ K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // Refract. Indust. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223. DOI: 10.1007/s11148-016-9956-z

14. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячников. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.

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

Vdovin, K. N. Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Refract. Indust. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 435–437. DOI: 10.1007/s11148-014-9628-9 ■

Получено 26.11.17

© К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, О. А. Филатова, Виктор В. Точилкин, 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

Д. т. н. **У. Ш. Шаяхметов** (✉), к. х. н. **А. У. Шаяхметов**, к. ф.-м. н. **А. В. Захаров**,
к. ф.-м. н. **А. Р. Хамидуллин**, **А. Т. Газизова**

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

УДК 666.3.621.74

ОГНЕУПОРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПИРОФИЛЛИТОВОГО СЫРЬЯ

Изложены результаты физико-химического исследования пиррофиллита месторождения Куль-Юрт-Тау Республики Башкортостан. Установлены особенности упрочнения, структуры и кинетики твердения огнеупорных композитов на базе кварц-пиррофиллитового сырья.

Ключевые слова: кварц-пиррофиллитовое сырье (ПФС), ИК-спектры, кинетика твердения, упрочнение композиций, деформация, ползучесть.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных источников сырья в технологии огнеупорных композиционных материалов является пиррофиллит [1–4]. Представляет интерес использование пиррофиллитовых пород для производства алюмосиликатных материалов, что позволяет заменить используемый в настоящее время алюмосиликатный компонент в керамических технологиях полностью или частично на пиррофиллитовое сырье [5–11]. Известны исследования в этой области [12–17]. В настоящей статье изложены результаты исследований пиррофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау и огнеупорных композиций на его основе. Изучены процессы упрочнения, структура и кинетика твердения, а также физико-технические характеристики композиций на основе кварц-пиррофиллитового сырья (ПФС) месторождения Куль-Юрт-Тау.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения формирования структуры в материалах на основе ПФС были выбраны композиции из трех составов с зернистым наполнителем различных фракций из обожженного при 1250 °С и выше ПФС, тонкомолотого обожженного (состав 1) и необожженного (состав 2)

сырья, а также огнеупорной глины (состав 3) в количестве до 25–30 %. В качестве связующего использовали техническую ортофосфорную кислоту плотностью 1,45 г/см³.

Первоначально были изучены процессы формирования структуры при нагреве ПФС, которое было использовано в композициях в качестве наполнителя и тонкомолотого компонента. В качестве тонкомолотого компонента были использованы необожженное ПФС и огнеупорная глина Богдановичского ОАО «Огнеупоры», химический состав которых приведен в табл. 1.

Методами термографического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и ИК-спектрального анализов исследовали изменения фазового состава и структуры ПФС месторождения Куль-Юрт-Тау и композиции на его основе при нагревании. Исследования выполнены на дериватографе Q-1500D системы Паулик – Паулик – Эрдеи в атмосфере воздуха и на дифрактометре ДРОН-4-07 с Си K_α-излучением ($\lambda = 0,154060$ нм) на дифрагированном пучке при напряжении 45 кВ и токе 40 мА. Съемку дифрактограмм осуществляли с шагом 0,02 и выдержкой 5 с для каждого шага. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программы MAUD (полнопрофиль-

Таблица 1. Химический состав ПФС и огнеупорной глины, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O	Примеси
ПФС	81,8–82,8	12,8–14,4	0,2–0,5	0,2–0,7	0,2–0,4	–	–	–	–	0,4–1,0	2,3–2,7
Огнеупорная глина	44,59	35,85	2,28	0,27	0,38	0,25	0,60	1,97	3,62	–	13,86



У. Ш. Шаяхметов
E-mail: rusairu@ufanet.ru

ное уточнение, или метод Ритвельда) при напряжении 45 кВ и токе 40 мА в области 200–4000 см^{–1}. Для съемок использовали измельченный до 1 мкм порошок образца на спектрометре VRA-30, Германия. Микроскопические исследования проводили по обычно принятым методикам; изучали

структуру поверхности излома и скола. Упрочнение и кинетика твердения исследованы на композиционных образцах диаметром и высотой 10 мм, деформация под нагрузкой и ползучесть — на образцах диаметром 36 и высотой 50 мм.

Исследование кварц-пиррофиллитового сырья. Как известно, для использования в промышленности пиррофиллит подвергают термообработке. При нагревании в интервале 700–900 °С вода полностью удаляется. Продуктом полной дегидратации является метапиррофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. При 1150 °С метапиррофиллит разлагается, образуя муллит и кристобалит. Последовательность превращений: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. Конечным продуктом высокотемпературных превращений являются огнеупорные соединения (муллит и кристобалит) [18].

Термографические исследования показали, что при нагреве ПФС на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при 540 °С (рис. 1), обусловленный удалением воды из кристаллической решетки диаспора, серицита и каолинита. Экзотермический эффект с максимумом при 982 °С возникает из-за кристаллизации муллита из каолинита, а также обусловлен фазовым переходом $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образовавшегося при разложении диаспора. Кроме того, имеются термические эффекты с максимумами при 1190 и 1350 °С вследствие кристаллизации муллита (1180 °С) и кремнезема (1350 °С) из продуктов разложения пиррофиллита.

Таким образом, установлено, что в низкотемпературной (250–350 °С) и высокотемпературной (~700 °С) областях происходит удаление воды из кристаллической решетки диаспора, серицита и каолинита, содержащихся в ПФС, и пиррофиллита. Рентгенофазовым анализом определены кристаллизация в температурной области около 1000 °С и выше муллита из каолинита и образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разложении диаспора. Около 1200 и 1350 °С происходит кристаллизация муллита и кремнезема из продуктов разложения пиррофиллита. Рентгенограммы показы-

вают также образование кремнезема в форме кристобалита (4,10, 2,55 и 1,69 Å) или тридимита (4,27, 3,11 Å). При 1325 °С линии тридимита исчезают, количество образовавшейся около 1190 °С стеклофазы увеличивается. После 1350 °С (до 1425 °С) стеклофаза исчезает, на рентгенограмме присутствуют только слабые линии муллита и кристобалита.

Установлено, что потери массы в ПФС около 8 %. Если учитывать, что содержание воды в чистом пиррофиллите, соответствующем его химической формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, составляет 5 %, то около 3 % потерь обусловлено, скорее всего, разложением примесных минералов, содержащихся в исходном сырье. Эта избыточная вода может находиться в ПФС в химически связанном состоянии и содержится, вероятно, в минералах-примесях. Удаление такой воды из пиррофиллита обуславливает потерю его массы в интервале 500–900 °С.

При высоких температурах ИК-спектры претерпевают более сильные изменения, что свидетельствует о глубоких структурных изменениях в пробах (рис. 2). Спектр пробы, прокаленной при 1200 °С, содержит широкие неразрешенные полосы поглощения, которые типичны для аморфных веществ и неразвитых кристаллических структур. Очевидно, этим и объясняется отсутствие на рентгенограмме линий муллита в пробах, прокаленных при 1450 °С [19–21].

Таким образом, в результате термического разложения ПФС образуются муллит и кристобалит, обладающие низким термическим расширением и высокой огнеупорностью. Отмеченные свойства пиррофиллит-диаспоровых пород позволяют использовать их в качестве тонкомолотой добавки в жаростойких материалах. Они без термообработки обладают малой твердостью, а при нагреве до 1000 °С разрыхляются, теряют прочность. Поэтому их применение в качестве средней и крупной фракций в жаростойких материалах без термообработки нецелесообразно. Термообработка при 1200 °С и выше позволяет изменить структуру сырья с образованием муллита, кристобалита и стекла.

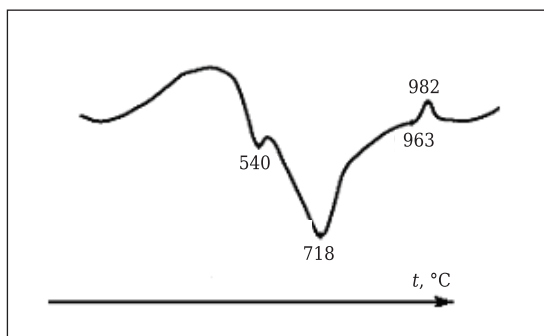


Рис. 1. Термограмма ПФС. Скорость нагрева 15 град/мин

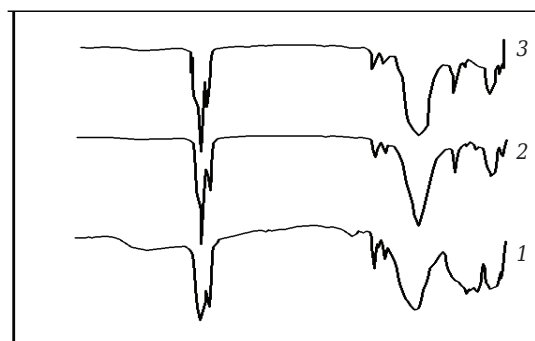


Рис. 2. ИК-спектры поглощения пиррофиллита после термообработки при 1 — 350, 2 — 900 и 3 — 1200 °С

Это, в свою очередь, дает возможность получения крупнозернистого керамического сырья и тонкомолотого компонента путем механической обработки термообработанного ПФС, которые использованы в выбранных составах [22].

Исследование композиций составов. Установлено, что упрочнение составов 1 и 2 (рис. 3) происходит при температурах 210 °C и выше, тогда как состав 3 набирает прочность при более низких температурах. В течение 3 ч у состава 3 при 120 °C прочность в 3 раза выше, чем у первых образцов. При повышении температуры до 1400 °C происходит упрочнение всех композиций (см. рис. 3). Это связано с физико-химическими процессами взаимодействия необожженного, обожженного ПФС и огнеупорной глины с орто-

фосфорной кислотой. В составе 1 происходит образование алюмофосфатных цементов за счет затворения глинозема ПФС ортофосфорной кислотой. Такая система отверждается при 230–350 °C в течение не менее 3 ч с образованием конечного продукта — ортофосфата алюминия. В составах 2 и 3, вероятно, происходит взаимодействие присутствующих в сырье активных компонентов с ортофосфорной кислотой и образованием в основном в виде конечного продукта — пиррофосфата кремния SiP_2O_7 . Как известно [23–26], это результат взаимодействия SiO_2 с фосфатной связкой, происходящего при температурах 200–300 °C и выше.

Изменение $\sigma_{\text{сж}}$ при дальнейшем нагреве всех составов связано с физико-химическими процессами, происходящими в фосфатных композициях. Кинетика упрочнения композиций, изученная в температурном интервале до 250 °C, показывает, что при 60 °C в течение 12 ч упрочнения составов 1 и 2 не происходит (рис. 4, а, б, кривая 1) из-за отсутствия взаимодействия обожженного ПФС с фосфатной связкой [26]. В то же время композиция состава 3 при 60 °C через 4 ч приобретает технологическую прочность с $\sigma_{\text{сж}}$ около 6 МПа (рис. 4, в, кривая 1). Завершение процесса твердения композиции составов 1 и 2 при 160 и 250 °C происходит через 6–8 и 8–10 ч соответственно (см. рис. 4, а, б, кривые 2, 3). У состава 3 значения $\sigma_{\text{сж}}$ стабилизируются через 5–6 ч независимо от температуры обработки (см. рис. 4, в, кривые 1–3).

Макроструктура всех трех составов представлена керамическими композициями, состо-

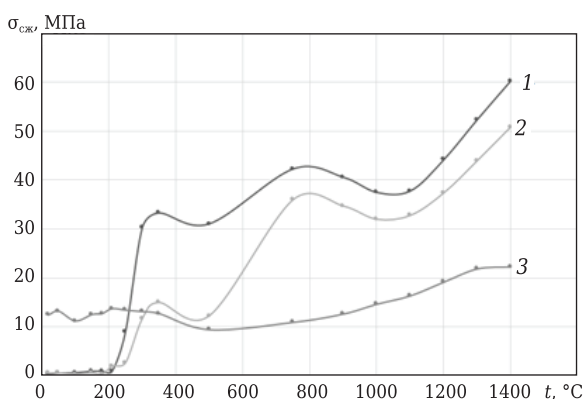


Рис. 3. Кривые упрочнения композиций составов 1, 2 и 3; $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности при сжатии

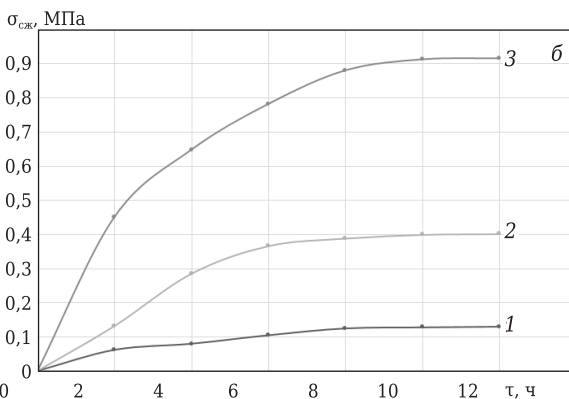
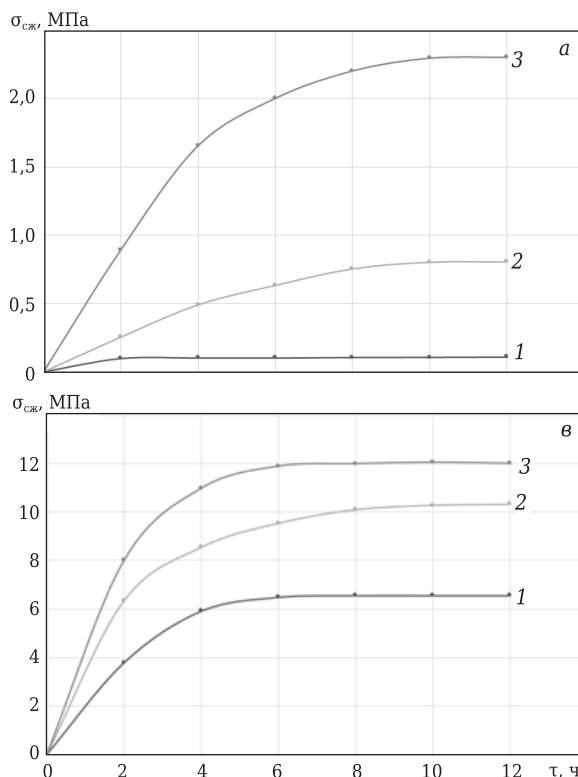


Рис. 4. Кинетика твердения композиций составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) при 60 (1), 160 (2) и 250 °C (3)

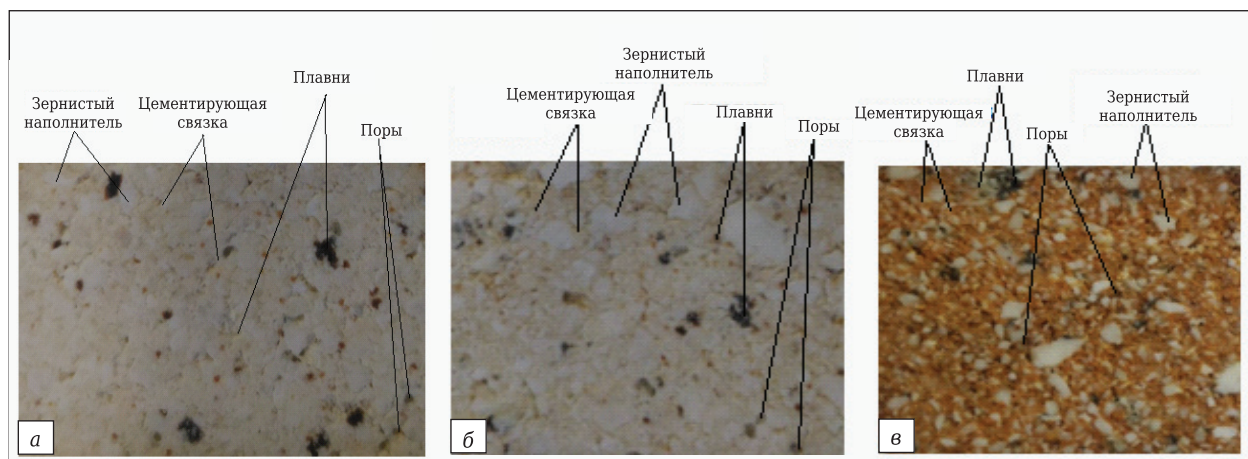


Рис. 5. Структура композиций составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после 750 °С. В составе 1 после нагревания до 750 °С присутствуют фосфаты алюминия

ящими из обожженного пирофиллита разных фракций (зернистый наполнитель) и из агрегатов цементирующей связки на основе алюмо- и силикофосфатов, а также других фосфатов в составах 2, 3 и тонкомолотых наполнителей (рис. 5). Во всех композициях проявляются плавни, которые образовались в результате взаимодействия инородных включений, присутствующих в исходном сырье. Они существенно не влияют на термические свойства. Составы 2 и 3 содержат компоненты исходного обожженного сырья и небольшое количество фосфатов алюминия (рис. 6, б, в). Присутствующие в составах силикофосфаты и другие фосфаты не обнаружены. Таким образом, цементирующим компонентом во всех трех композициях служат фосфаты, которые образовались в результате взаимодействия с тонкомолотой составляющей композиций. В составе 1 цементирующая часть образовалась в результате взаимодействия Al_2O_3 ПФС с ортофосфорной кислотой, в составах 2 и 3 — алюмо-, силико- и другие фосфаты.

Проведен ИК-спектральный анализ композиции состава пирофиллит + H_3PO_4 , в которой содержится множество плохо разрешенных полос поглощения, причем полосы пирофосфатов и силикатов появляются уже после 400 °С (1200, 760, 650 cm^{-1} , рис. 7). Отсутствие полос поглощения при частотах более 1200 cm^{-1} дает основание считать, что в составах новообразования фосфатов и силикатов имеют основную структуру, а не полимерную. Следует отметить также, что в присутствии силикатов затрудняется анализ фосфатов по ИК-спектрам, поскольку силикаты и фосфаты поглощают в частотных областях, накладывающихся друг на друга. Они характерны и для композиций на основе ПФС. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают присутствие фосфатов во всех композициях. Это показано на примере результатов исследования состава 1 и ПФС, в котором после 750 °С

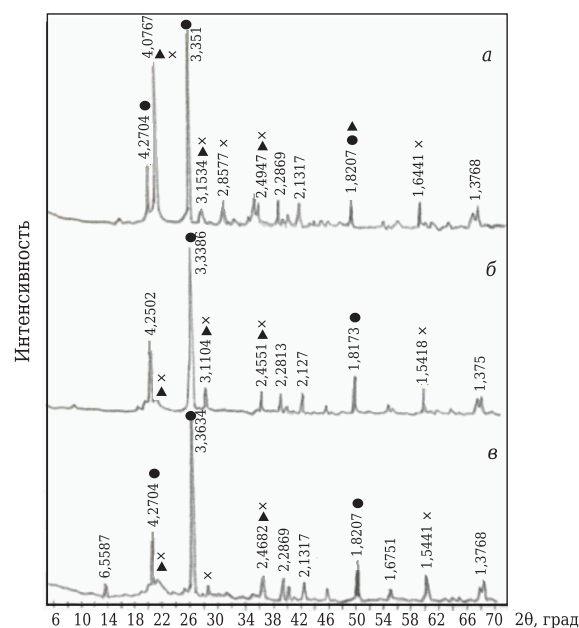


Рис. 6. Рентгенограммы композиции составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после термообработки при 750 °С: ● — α -кварц; ▲ — кристобалит; ■ — муллит; × — фосфаты алюминия

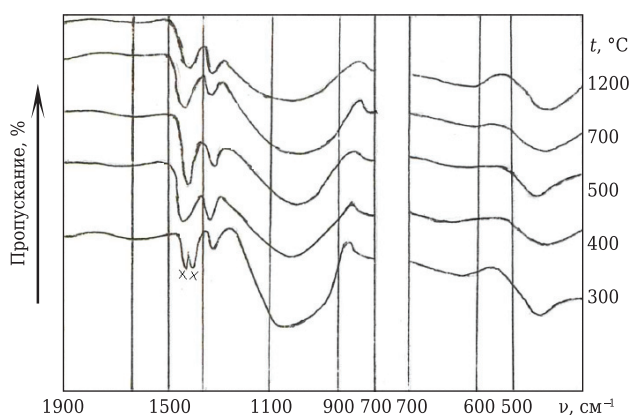


Рис. 7. ИК-спектры поглощения композиции пирофиллит / H_3PO_4 после термообработки при 200, 400, 500, 700 и 1200 °С; × — поглощение вазелинового масла

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, %

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{общ}	Примеси
Состав 1	73,45	0,247	16,74	1,04	0,024	1,44	0,28	0,26	0,13	2,19	0,047	4,23
ПФС	71,78	0,335	20,78	0,59	0,011	0,82	0,12	0,31	0,61	0,04	0,108	5,20

содержится более 2 % P₂O₅, тогда как в исходном ПФС фосфаты не обнаружены (табл. 2).

По известной методике [27] исследовали процессы деформации под стандартной нагрузкой 0,2 МПа и ползучести композиций (рис. 8). Установлено, что температура начала деформации составов 1–3 составляет 1380, 1250 и 1150 °С соответственно. Исходя из данных деформации, выбраны температуры для изучения ползучести [28, 29]. Скорость деформации в установившейся части кривых при 1350 °С (состав 1), 1200 °С (состав 2) и 1150 °С (состав 3) составляет 0,004 %/ч, т. е. в течение 12 ч деформация не превышает 0,5 %.

Определены высокотемпературная прочность, пористость и плотность композиционных материалов рассмотренных составов на основе ПФС. Значение $\sigma_{сж}$ при 1000 °С у всех составов не ниже 7,5 МПа, пористость и плотность прессованных образцов под нагрузкой не более 30 МПа — не более 27,30 % и 1,76–1,81 г/см³ соответственно. На основе состава 2 изготовлена опытная партия электроизоляционных втулок марок 2ШХ.831.099 и 2ШХ.831.103 электротехнического назначения с температурой применения до 1100 °С. Втулки внедрены в производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены результаты исследований ПФС месторождения Куль-Юрт-Тау и огнеупорных композиций на его основе при нагреве. Изучение процессов структурообразования, кинетики твердения и физико-технических характери-

Библиографический список

1. **Зайков, В. В.** Пироксилитовые сланцы — классификация и происхождение (онтогенез минералов) / В. В. Зайков, Г. Г. Корблёв, В. Н. Удачин. — М.: Наука, 1966.
2. Огнеупоры и их применение; под общ. ред. Я. Инамуры; пер. с яп. А. А. Тихонова; под ред. А. Г. Юдина. — М.: Металлургия, 1984. — 448 с.
3. **Михащук, Е. П.** Кинетика структурообразования и фазовые превращения в фосфатных композициях на основе пироксилита / Е. П. Михащук, Д. М. Карпинос, У. Ш. Шаяхметов, Р. А. Амиров // Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов: тез. докл. Всесоюз. конф. Ч. 2. — Запорожье, 1986. — С. 272.
4. **Карпинос, Д. М.** Влияние фосфатных связующих на прочность материала на основе электрокорунда и пироксилита / Д. М. Карпинос, Е. П. Михащук, Р. А. Амиров [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 3. — С. 5–8.
5. **Шаяхметов, У. Ш.** Пироксилит и материалы на его основе / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин, Р. А. Амиров. — М.: Наука, 2007. — 164 с.

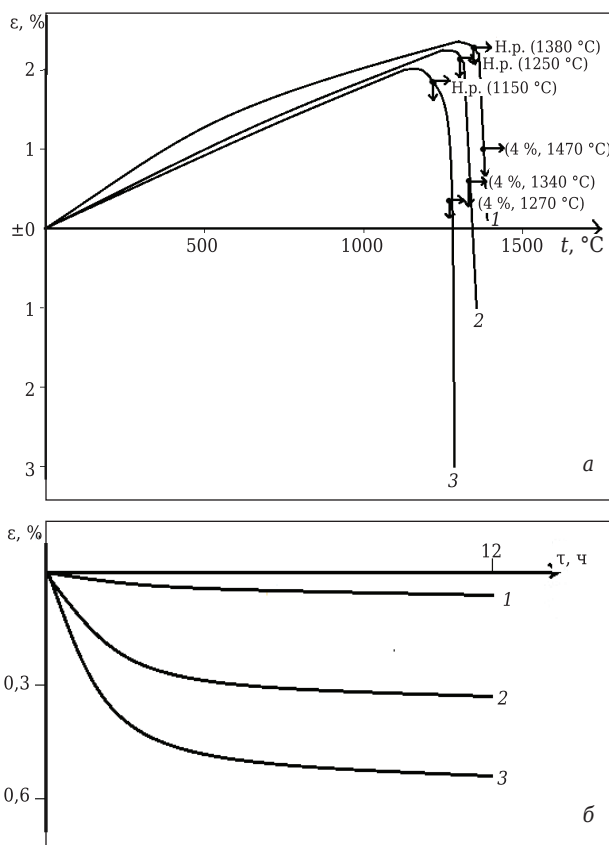


Рис. 8. Деформация (а) и ползучесть (б) огнеупорных композиций

стик позволило сконструировать инновационные составы огнеупорных композиций для изделий электротехнического назначения.

6. **Абдрахимов, В. З.** Влияние алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пироксилита на физико-механические показатели и пористость кислотоупоров / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 4/5. — С. 34–39.
7. **Пат. 2388721 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З.; опубл. 10.05.10, Бюл. № 13.
8. **Мурзакова, А. Р.** Пироксилитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау — перспективы использования / А. Р. Мурзакова, Л. В. Якупова, У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин // Вестник Башкирского университета. — 2011. — Т. 16, № 1. — С. 33–35.
9. **Шаяхметов, У. Ш.** Пироксилит как сырье для производства огнеупоров и технической керамики / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 20–22.

10. **Шаяхметов, У. Ш.** Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау и его применение : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва) / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова, Е. А. Гончаренко, А. Г. Мустафин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 53, 54.
11. **Шаяхметов, У. Ш.** Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау как сырье для керамической промышленности / У. Ш. Шаяхметов, Г. Х. Янышева, Л. У. Киеккужина, В. С. Третьякова // II научно-практическая молодежная конференции с международным участием : тез. докл. 18–21 октября 2016 г. «Современные технологии композиционных материалов». — Уфа : РИЦ БашГУ, 2016. — С. 189, 190.
12. **Шаяхметов, У. Ш.** Исследования кварц-пирофиллитовых пород месторождения Куль-Юрт-Тау в качестве сырья для производства различных керамических материалов : сб. науч. тр. ГУП «БашНИПИСтром», посвященный 75-летию института. Вып. 1 / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. — Уфа : Старая Уфа, 2003. — С. 38, 39.
13. **Бакунов, В. С.** Изменения структуры при нагревании и высокотемпературная деформация композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. — 2013. — № 1. — С. 24–28.
14. **Бакунов, В. С.** Технология композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. — 2013. — № 2. — С. 51–55.
15. Пат. 2387613 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132. Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимова В. З. ; опубл. 27.04.12, Бюл. № 12.
16. **Абдрахимова, Е. С.** К вопросу использования алюмосодержащего нанотехногенного сырья в производстве керамических композиционных материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимова // Материаловедение. — 2014. — № 12. — С. 44–52.
17. **Киеккужина, Л. У.** Термический процесс обработки пирофиллитного сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / Л. У. Киеккужина, А. К. Шаяхметов, Г. Х. Янышева // Современные технологии композиционных материалов. Материалы 2-й научно-практической молодежной конференции с международным участием, 2016. — С. 162, 163.
18. **Мурзакова, А. Р.** Исследование высокотемпературной ползучести композиционных материалов на основе пирофиллитового сырья / А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, В. С. Бакунов // Огнеупоры и техническая керамика». — 2011. — № 7/8.
19. **Шаяхметов, У. Ш.** Технология композиционных материалов на основе пирофиллитового сырья : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (31 марта – 1 апреля 2011 г., Москва) / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 57.
20. **Мурзакова, А. Р.** Композиционные материалы из пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 3. — С. 36–40.
21. **Мурзакова, А. Р.** Исследование высокотемпературной ползучести композиционных материалов на основе пирофиллитового сырья / А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, В. С. Бакунов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 7/8. — С. 25–30.
22. **Киеккужина, Л. У.** Изменение структуры пирофиллитового сырья при нагреве / Л. У. Киеккужина, А. У. Шаяхметов, Г. Х. Янышева // Современные технологии композиционных материалов. Материалы 2-й научно-практической молодежной конференции с международным участием, 2016. — С. 160–162.
23. **Судакас, Л. Г.** Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. — СПб. : Квинет, 2008. — 260 с.
24. **Singh, D.** Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes / D. Singh, A. S. Wagh, M. Tlustochowicz, S. Y. Jeong // Waste Management. — 1998. — № 18. — P. 135–143.
25. **Carolyn Moorlag.** Chemically bonded composite sol-gel ceramics: a study of alumina-phosphate reaction products, B. Sc. (Honors) Department of Chemistry University of Victoria, Canada, 1997.
26. **Wagh, Arun S.** Chemically bonded phosphate ceramics / Arun S. Wagh. — Argonne National Laboratory 9700 S. Cass Avenue Argonne, IL 60439, USA, 2004.
27. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
28. **Бакунов, В. С.** Изменения структуры при нагревании и высокотемпературная деформация композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. — 2013. — № 1. — С. 32–35.
29. **Бакунов, В. С.** Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау как основа керамических композитов / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. — 2011. — № 12. — С. 23–27. ■

Получено 05.02.18

© У. Ш. Шаяхметов, А. У. Шаяхметов, А. В. Захаров,
А. Р. Хамидуллин, А. Т. Газизова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



EAMC — European Advanced Materials Congress
Европейский конгресс
по высокотехнологичным материалам
20–23 августа 2018 г.
г. Стокгольм, Швеция
www.iaamonline.org

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), Н. Г. Валиев, к. т. н. В. М. Таугер,
к. т. н. Ю. М. Казаков, к. т. н. Е. Б. Волков

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

УДК 622.686:622.355.1

ТРУБОПРОВОДНЫЙ ПНЕВМОТРАНСПОРТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ КОНТЕЙНЕРОВ

Реализация сложной трассы трубопроводного пневмотранспорта становится возможной за счет применения контейнеров (капсул) шаровидной формы, которые позволяют использовать качение под уклон трассы для снижения энергозатрат компрессора. На вертикальных участках трассы целесообразно осуществлять спуск контейнера под собственным весом. Дано математическое описание качения шарового контейнера под уклон и спуска под собственным весом.

Ключевые слова: трубопроводный пневмотранспорт, шаровой контейнер, трасса.

Капсульный пневмотранспорт (КП) является разновидностью контейнерного пневмотранспорта [1–7]. Капсулы (контейнеры) различных конструкций позволяют перемещать материалы с различными физико-химическими свойствами. В качестве примера на рис. 1 показаны компоненты КП «Стрела» ЗАО «Уралавтоматикаинжиниринг».

Трассы, по которым осуществляется пересылка капсул, выполняются из стальных труб диаметром 76 мм или 100 мм, а также из пластиковых ПВХ труб с внутренним диаметром 95 мм.

Система КП обеспечивает визуальный и программный контроль прохождения капсул по трассе. Через каждые 10–50 м устанавливаются датчики прохождения капсулы. Крышка капсулы снабжена запорным устройством, исключающим

самопроизвольное открывание. Для перемещения капсул по трассе используются воздуходувки (компрессоры), тип и количество которых зависят от расчетной мощности системы. Трехфазные компрессоры SU роторного типа применяют для обеспечения высокой надежности высоконагруженных систем КП с большим количеством станций, расположенных на значительном расстоянии друг от друга. Компрессоры SU состоят из трехфазного двигателя и ротора, заключенного в корпус. Корпус ротора имеет два выхода, в одном из которых при работе двигателя постоянно создается напор, в другом — разрежение. Оба выхода подключаются к магистральному трубопроводу с помощью устройств переключения воздушного потока. В качестве таких устройств используются механические заслонки с электроприводом (реверсивный



Рис. 1. КП «Стрела»: а, б — подвод трубопроводов; в — приемоотправительная станция, пульты управления и компрессоры

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

клапан) или маршрутная стрелка, которая в этом случае называется воздушной стрелкой.

Рекомендуемый диаметр трубопровода 110 мм. Радиус поворота трубопровода в зависимости от диаметра, мм: 550, 650, 750, 800, 1200.

Основные технические параметры систем КП приведены в таблице.

Приемо-передающие устройства (станции) ООО «Строительная компания «АЛП» связываются между собой трубопроводом (ПВХ/металл). Система пневмопочты производства Sumetzberger (Австрия) — с гибкой маршрутизацией — позволяет связать все станции между собой посредством многоадресных пультов. Магистраль, как правило, размещается под полом, вдоль стен, под землей, а также на металлоконструкциях. Магистраль может связать отдельные здания на значительной территории, проходя как по открытому пространству, так и под землей. Для прокладки магистрали вне помещений используется специальная изоляция, исключая влияние внешних факторов. Транспортировка происходит между передающей и приемной станциями в герметичных капсулах с возможностью принудительной или автоматической регулировки скорости. Компрессоры отличаются малыми габаритами (50 × 50 × 50 мм) и низким энергопотреблением. Капсулы автоматически загружаются, отправляются, принимаются и разгружаются, и затем пустые капсулы отправляются обратно в автоматическом режиме.

Применяемый трубопроводный пневмотранспорт (КП и контейнерный трубопроводный транспорт) имеют как капсулы, так и контейнеры цилиндрической формы. Для упрощения изготовления и обслуживания контейнера, его возможности вписываться в крутые повороты трассы и уменьшения энергозатрат на перемещение при снижении его весовых параметров предлагается КП с шаровыми контейнерами (рис. 2) [7].

Размещенный в трубопроводе 1 контейнер 2 содержит корпус 3 с загрузочным отверстием 4 и крышкой 5. Криволинейные направляющие 6 выполнены на внутренней стенке корпуса 3 со сферической поверхностью. Крышка 5 при открывании-закрывании контейнера скользит вдоль направляющих. Крышка, направляющие и корпус выполнены с одинаковой кривизной сферической поверхности. Упор 9 на краю загрузочного отверстия предназначен для ограничения движения крышки и выравнивания ее по сферической поверхности.

Контейнер катится внутри наклонного трубопровода 10. При наличии горизонтального или подъемного участков за счет накопленной при качении по наклонному участку кинетической энергии и под воздействием потока 8 сжатого воздуха, протекающего в зазоре 7 над сферической поверхностью, контейнер продолжает катиться к участку разгрузки.

Возможность скольжения крышки в направляющих, расположенных на внутренней стенке корпуса контейнера, позволяет автоматизировать открытие и закрытие загрузочного отверстия. Выполнение крышки с направляющими и корпуса контейнера с одинаковым радиусом кривизны обеспечивает качение контейнера по трубопроводу без скольжения.

Наличие наклонного участка 10 транспортного трубопровода в сочетании с выполнением корпуса со сферической поверхностью диаметром меньше внутреннего диаметра трубопровода позволяет сократить расход сжатого воздуха для его качения вокруг своей оси как на первоначальном наклонном участке, так и в транспортном трубопроводе. В итоге энергозатраты уменьшаются за счет уменьшения весовых параметров контейнера.

Отходы различных видов, образующиеся как в процессе производства, так и на различных стадиях их переработки, загрязняют окружающую среду и вместе с тем представляют собой ценное минеральное сырье, которое может быть использовано, в частности, для изготовления строительных материалов. Процесс утилизации отходов связан с их перемещением различными транспортными системами, и в их числе — системами контейнерного пневмотранспорта. Как известно, жидкие агрессивные отходы часто сливаются в открытые водоемы, так как их радиоактивность считается безопасной для окружающей среды. Из всех видов агрессивных отходов жидкие наиболее распространены,

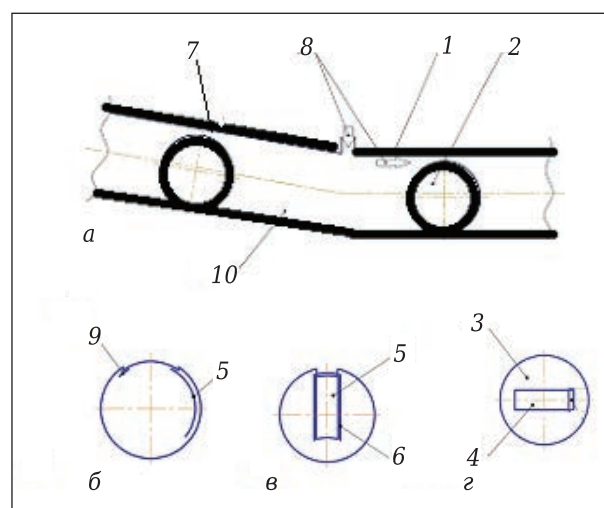


Рис. 2. Шаровой контейнер для трубопроводного транспорта: а — схема трассы; б — общий вид контейнера в разрезе; в — вид сбоку в разрезе; г — вид сверху

Технические параметры КП

Система	Длина, км	Диаметр труб, м	Материал труб	Скорость, м/с	Вес груза, кг	Производительность, м³/мин	Мощность, кВт
Стрела	—	63–110	—	—	2,5	4,6	—
Sumetzberger	1,5	63–160	ПВХ/металл	12	5	—	2,2–12,0
Hanter	1,0	63–220	ПВХ/поликарбонат	5–8	10	—	—

поскольку в растворы переводят как конструкционные материалы (нержавеющие стали, циркониевые оболочки твэлов и т. п.), так и технологические элементы (соли щелочных материалов и т. д.). Предлагаемый трубопроводный транспорт можно использовать для доставки и закладки в складские выработки агрессивных отходов с последующим их извлечением и использованием для конкретных целей. Для подземных складских выработок спуск шарового контейнера можно осуществить без энергозатрат с использованием наклонного желоба.

Для данного случая можно найти линейное ускорение a центра массы контейнера шаровидной формы, скатывающегося без скольжения по наклонному под углом α участку трассы длиной l с перепадом высот h при начальной скорости $v_0 = 0$. Качение шара приводит к переходу его потенциальной энергии в кинетическую [9], т. е.

$$mgh = \frac{mv^2}{2} + \frac{J\omega^2}{2}, \quad (1)$$

где m и J — масса и момент инерции контейнера с грузом; v — скорость центра массы; ω — угловая скорость.

Перепад высот равен

$$h = l \sin \alpha, \quad (2)$$

a угловая скорость

$$\omega = \frac{v}{R}, \quad (3)$$

где R — радиус шара.

Подставляя (2) и (3) в (1), получим

$$mgl \sin \alpha = \frac{1}{2} v^2 \left(m + \frac{J}{R^2} \right). \quad (4)$$

Так как движение равноускоренное, то

$$l = \frac{at^2}{2}. \quad (5)$$

Решая (4) и (5) совместно, получим

$$a = \frac{mgs \sin \alpha}{m + \frac{J}{R^2}}. \quad (6)$$

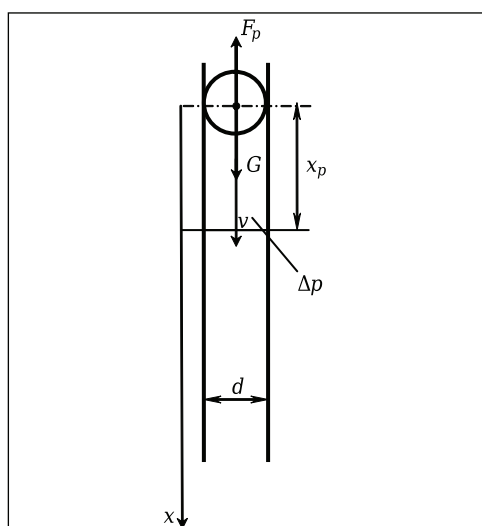


Рис. 3. Схема падения контейнера в трубе

Выполнение корпуса контейнера сферической формы позволяет сократить расход сжатого воздуха за счет его качения на наклонных участках трассы.

Спуск контейнера по вертикальному участку трассы может быть осуществлен также под собственным весом. Для расчета производительности КП необходимо решить задачу об изменении скорости контейнера в период «падения» внутри трубопровода (рис. 3). Примем допущения:

1) аэродинамическое сопротивление в системе, механическое сопротивление движению контейнера, зазоры между контейнером и внутренней поверхностью трубы отсутствуют;

2) плотность воздуха изменяется незначительно.

В исходный момент времени скорость контейнера $v_0 = 0$. Контейнер начинает спуск под действием силы тяжести

$$G = mg. \quad (7)$$

Контейнер приобретает ненулевую скорость, и под ним образуется зона x_p (см. рис. 3) повышенного на величину Δp давления. Аналогичная задача рассмотрена в [8]. В соответствии с ее решением

$$\Delta p = \rho v c, \quad (8)$$

где ρ — плотность воздуха; c — скорость звука в воздухе.

На контейнер начинает действовать сила, направленная вертикально вверх,

$$F_p = \Delta p \frac{\pi d^2}{4} = \rho v c \frac{\pi d^2}{4}, \quad (9)$$

где d — внутренний диаметр трубы.

Ускорение контейнера a , полученное из условия

$$G - F_p = ma, \quad (10)$$

становится меньше g :

$$a = \frac{G - F_p}{m} = g - \frac{\pi d^2 \rho v c}{4m}. \quad (11)$$

Ускорение контейнера $a = dv/dt$, поэтому уравнение (11) преобразуется в дифференциальное

$$\frac{dv}{dt} + \frac{\rho S c}{m} v - g = 0, \quad (12)$$

где S — площадь поперечного сечения трубы по внутреннему диаметру, $S = \pi d^2/4$.

Решением дифференциального уравнения (12) является зависимость скорости контейнера от времени:

$$v = \frac{mg}{\rho S c} \left(1 - e^{-\frac{\rho S c t}{m}} \right). \quad (13)$$

При $t \rightarrow \infty$ скорость асимптотически стремится к своему предельному значению

$$v_{\max} = \frac{mg}{\rho S c}. \quad (14)$$

Так как $v = dx/dt$, то (13) является одновременно и дифференциальным уравнением, решение которого дает зависимость перемещения контейнера от времени:

$$x = \frac{mg}{\rho Sc} \left(t - \frac{1 - e^{-\frac{\rho Sc}{m} t}}{\frac{\rho Sc}{m}} m \right). \quad (15)$$

Асимптотой в данном случае является прямая с уравнением

$$x_{ac} = \frac{mg}{\rho Sc} \left(t - \frac{m}{\rho Sc} \right). \quad (16)$$

На рис. 4 показаны графики, поясняющие зависимость ускорения $a(t)$, скорости $v(t)$ и перемещения контейнера $x(t)$ от времени t , а также приведен график асимптоты в виде прямой $x_{ac}(t)$.

Прямая $x_{ac}(t)$ пересекает ось t в точке с координатами $(m/\rho Sc; 0)$.

С другой стороны, $a = dv/dt$, что позволяет найти зависимость $a(t)$ дифференцированием уравнения (15):

$$a = g e^{-\frac{\rho Sc}{m} t}. \quad (17)$$

Кривая $a(t)$ (см. рис. 4) асимптотически приближается к оси t . С некоторого момента t_c изменения ускорения и скорости становятся настолько малыми, что движение контейнера можно считать равномерным.

Практический интерес представляет определение значения t_c . Для конкретизации расчета целесообразно задать величину скорости контейнера достаточно близкой к v_{max} .

Пусть $v = 0,95v_{max}$. Тогда уравнение (13) принимает вид

$$0,95 = 1 - e^{-\frac{\rho Sc}{m} t_c}, \quad (18)$$

откуда

$$t_c = -\frac{m \ln 0,05}{\rho Sc} \approx 3 \frac{m}{\rho Sc}. \quad (19)$$

Подстановка t_c , полученного по (19), в (15) позволит найти расстояние, на которое опустится контейнер до того момента, с которого можно считать его скорость постоянной.

Уравнение асимптоты (16) позволяет просто и с достаточной степенью точности найти момент t_n прохождения контейнером произвольно взятого пути $x_n > x_c$ (см. рис. 3) и среднюю скорость контейнера v_{cp} на участке длиной x_n :

$$x_n = \frac{mg}{\rho Sc} \left(t_n - \frac{m}{\rho Sc} \right); \quad (20)$$

$$t_n = \frac{\rho Sc}{mg} x_n + \frac{m}{\rho Sc}; \quad (21)$$

$$v_{cp} = \frac{x_n}{t_n}. \quad (22)$$

Как аэродинамическое, так и механическое сопротивление в системе приводят к интенсификации процесса снижения ускорения, уменьшению v_{max} и t_c и увеличению крутизны графика $x(t)$ (см. рис. 4).

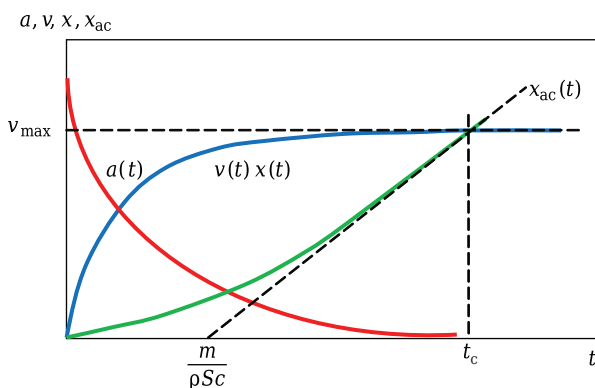


Рис. 4. Вид графиков $a(t)$, $v(t)$, $x(t)$ и $x_{ac}(t)$

Зазоры между контейнером и трубой, наоборот, делают график $a(t)$ более пологим и увеличивают v_{max} и t_c . Величина зазоров зависит от конструктивного исполнения КП. Оценочные расчеты показывают, что плотность воздуха под контейнером изменяется незначительно.

Зависимости (10), (15), (17), (20)–(22) представляют собой основу определения кинематических параметров контейнеров на вертикальном участке трассы. Они позволяют получить ориентировочное значение длительности периода спуска контейнера, знание которой необходимо для проектирования КП.

Библиографический список

1. Давыдов, С. Я. Контейнерный пневмотранспорт с повышенной пропускной способностью / С. Я. Давыдов, И. Д. Кашеев, А. Е. Замураев, О. Н. Миногина // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 17–21.
2. Калинушкин, М. П. Пневмотранспортное оборудование : справочник / М. П. Калинушкин [и др.]. — Л. : Машиностроение, 1986. — 286 с.
3. Александров, А. М. Контейнерный трубопроводный пневмотранспорт / А. М. Александров [и др.]. — М. : Машиностроение, 1979. — 263 с.
4. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
5. Давыдов, С. Я. Капсульный пневмотранспорт / С. Я. Давыдов, И. Д. Кашеев, С. Н. Сычев, А. Г. Устинова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 5. — С. 22–24.
6. Давыдов, С. Я. Энергосберегающее оборудование пневматического транспорта: вчера, сегодня, завтра: теория, расчет, исследования, производство / С. Я. Давыдов, А. Н. Сёмин. — М. : Изд. фонд «Кадровый резерв», 2016. — 472 с.
7. Пат. 150690 РФ. Контейнер для трубопроводного транспорта / Давыдов С. Я., Файзуллин Р. Т. — № 2014122598 ; заявл. 03.06.14 ; опубл. 20.02.15, Бюл. № 5.
8. Распространение возмущений давления и плотности. <http://www.astronet.ru/db/msg/1173645/lect3-4.html>.
9. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10867>. ■

Получено 06.06.2017

© С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, В. М. Таугер, Ю. М. Казаков, Е. Б. Волков, 2018 г.

К. т. н. **М. С. Варфоломеев**¹ (✉), д. х. н. **Г. И. Щербакова**²

¹ ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

² ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

УДК 666.3.621.74

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Изучены особенности процесса спекания керамических материалов, полученных методом полусухого прессования. В качестве наполнителя использовали оксид иттрия Y_2O_3 и плавленный корунд $\alpha-Al_2O_3$, а в качестве вяжущего компонента алюмоксановое связующее чистое или модифицированное соединениями иттрия, магния. Проанализированы механизм процессов, протекающих при спекании исследованной керамики при различных температурах, и его влияние на свойства полученной керамики. Исследован фазовый состав, термомеханические свойства опытных образцов керамических материалов, полученных при 1500 °С. Изготовленные опытные керамические тигли обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам. Рассмотрена возможность использования разработанных керамических тиглей для плавки и литья химически активных высокожаропрочных металлов и сплавов.

Ключевые слова: керамические изделия, литейные тигли, элементоксидные полимеры, литье по выплавляемым моделям, оксид иттрия, плавленный корунд.

ВВЕДЕНИЕ

В авиационном двигателестроении одним из основных методов прецизионного литья является литье по выплавляемым моделям. Этот метод позволяет в ряде случаев получать приближенные к готовым изделиям заготовки, не требующие дополнительной обработки, что, соответственно, снижает расход металла и энергоресурсы.

Для плавки и литья химически активных металлов и сплавов при производстве изделий авиационных газотурбинных двигателей применяют керамические высокоогнеупорные тигли [1, 2]. Однако в промышленных условиях эти тигли недолговечны. В процессе эксплуатации происходит их преждевременное растрескивание и попадание частиц огнеупорного материала тигля в состав заливаемого сплава. Это ведет к загрязнению расплава неметаллическими включениями, что является недопустимым при получении отливок ответственного назначения.

В настоящее время в нашей стране не достаточно налажено серийное производство качественных керамических тиглей для индукционной плавки и литья химически активных жаропроч-

ных авиационных сплавов. Поэтому большинство предприятий применяют в своем производстве дорогостоящие керамические тигли зарубежных производителей. Кроме того, традиционные керамические материалы не удовлетворяют возросшим запросам технических характеристик современных технологий литья изделий на основе новых высокожаропрочных сплавов. Используемые серийные изделия не обладают комплексом эксплуатационных характеристик, обеспечивающих их надежное функционирование. Для плавки и литья химически активных жаропрочных и титановых сплавов необходимо использовать новые, более огнеупорные, термо- и химически стойкие керамические материалы [3–7].

Создание новых керамических материалов, которые могут использоваться в условиях повышенных термохимических и термомеханических нагрузок является важной задачей. Целью данной работы является разработка высокотермостойких керамических литейных тиглей с максимальной рабочей температурой 1700–1900 °С, обладающих повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении исследований были использованы следующие материалы: оксид иттрия Y_2O_3 , плавленный корунд $\alpha-Al_2O_3$, алюмоксановое свя-

✉
М. С. Варфоломеев
E-mail: varfolom2a@rambler.ru

зующее — чистое и модифицированное соединениями иттрия или магния.

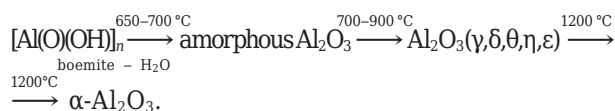
В качестве основы использовали оксид иттрия Y_2O_3 (0,25 мм) или плавный корунд $\alpha-Al_2O_3$ фракций F30 (0,8–0,6 мм) и F70 (0,2–0,25 мм). Связующий материал использовали в количестве 4–6 мас. % [8]. Связующий материал в процессе пиролиза приводит к получению высококачественных керамических изделий с необходимым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Формование опытных экспериментальных образцов литейных тиглей (50×50 мм) осуществляли методом полусухого прессования керамической массы на гидравлическом прессе. Расчетную навеску пресс-порошка насыпали в цилиндрическую металлическую пресс-форму и с помощью гидравлического пресса создавали усилие ~10 т, выдерживали при этом давлении в течение 5–10 мин, после чего сбрасывали давление и выталкивали из пресс-формы сформировавшийся экспериментальный образец. Спекание керамических изделий проводили в камерной электропечи сопротивления при 1500 °С в атмосфере воздуха с выдержкой в течение 2 ч. Скорость нагрева составляла 250 °С/ч. После выдержки печь отключали, и тигли остывали вместе с печью. Микроструктуру и элементный состав порошков и опытных керамических изделий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM505, оснащенного энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li), тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K_{\alpha}} = (2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}})/3 = 1,54178 \text{ \AA}$. Кристаллические и рентгеноаморфные фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Керамообразующие элементоорганические олигомеры (полимеры) являются перспективными прекурсорами для получения высокотемпературных керамических материалов нового поколения. Они позволяют применить принципиально иную «полимерную технологию» получения керамики путем пиролиза керамообразующих элементоорганических поли(олиго)меров [8]. На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия был разработан метод синтеза гидролитически устойчивых в атмосфере воздуха керамообразующих органоалюмоксанов [9]. Проведены комплексные физико-химические исследования керамообразующих органоалюмоксанов, изучена их термохимиче-

ская деструкция от 25 до 1500 °С. Установлено, что органическая составляющая полностью удаляется при нагревании до 600 °С. При повышении температуры до 1200 °С наблюдаются термохимические превращения (рис. 1) и образуется керамика корундового состава $\alpha-Al_2O_3$, которая стабильна при дальнейшем нагревании. Термохимические превращения алюмоксанов при 600–1200 °С происходят по схеме:



Рентгенографические исследования образцов, полученных после последовательного обжига при различных температурах, показывают, что до 700 °С они остаются рентгеноаморфными. При температуре обжига 900 °С на дифрактограмме появляются широкие максимумы, соответствующие промежуточной (метастабильной) модификации оксида алюминия $\theta-Al_2O_3$. Выше 900 °С начинается превращение $\theta-Al_2O_3$ в термодинамически устойчивую фазу корунда, которое практически завершается при 1200 °С. Дифрактограммы образцов керамики, полученной в результате пиролиза керамообразующих алюмоксанов при 900 и 1200 °С, показаны на рис. 1.

На основе керамообразующих алюмоксанов разработана технология получения готового высококачественного бескремнеземного алюмоксанового связующего корундового состава $\alpha-Al_2O_3$.

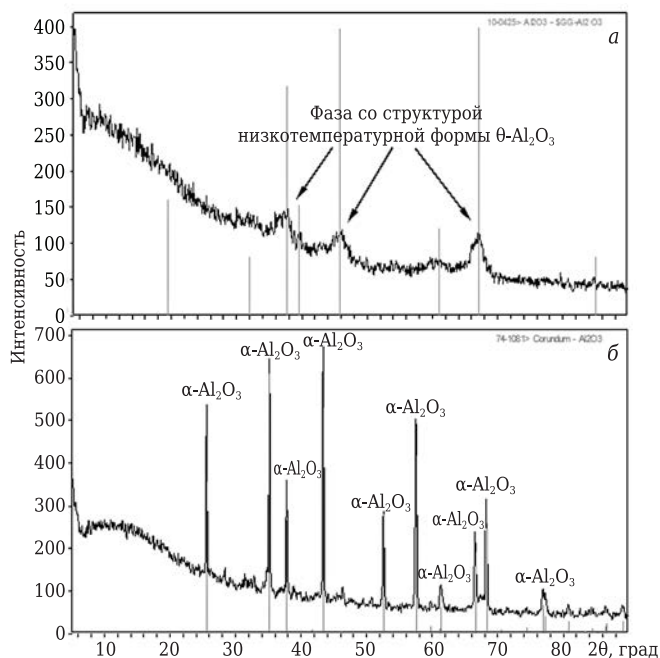
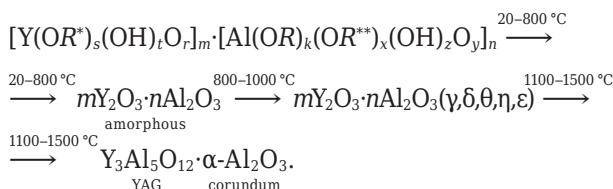


Рис. 1. Дифрактограммы керамики, полученной в результате термообработки керамообразующих алюмоксанов при: а — 900 °С; б — 1200 °С

[10]. Установлено, что керамообразующие органоалюмоксаны легко взаимодействуют с ацетилацетонатами металлов и могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и соотношениях с гомогенным распределением в матрице олигомера на молекулярном уровне. Это дает возможность получать высокочистые оксиды элементов заданного состава и создавать из них материалы при значительно более низких температурах, чем при использовании технических оксидов [8].

Взаимодействием органоалюмоксанов и ацетилацетоната иттрия получены гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха, растворимые в органических растворителях керамообразующие алюмоксаны, модифицированные иттрием [11, 12]. Исследование образцов алюмоксанов, модифицированных иттрием, методом ПЭМ показало, что они состоят из полимерной матрицы с хорошо упорядоченной глобулярной структурой, в объеме которой достаточно равномерно распределена иттрийсодержащая компонента. Размеры металлосодержащей компоненты находятся в наноразмерном диапазоне, средний размер частиц не превышает 5 нм (рис. 2).

Термохимические превращения алюмоксанов, модифицированных иттрием, при 20–1500 °С можно представить по схеме:



Морфология поверхности и элементный состав образца алюмоиттриевой керамики на основе алюмоксанов, модифицированных иттрием, по данным СЭМ с ЭДС показаны на рис. 3, а.

Установлено, что термохимическая трансформация при 1100–1500 °С алюмоксанов, модифицированных иттрием, приводит к образованию двухфазной керамики, состоящей из алюмината иттрия — $Y_3Al_5O_{12}$ (алюмоиттриевый гранат $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) (PDF 82-0575) и корунда — $\alpha-Al_2O_3$ (PDF 83-2080) (рис. 3, в), причем образцы представляют собой керамическую матрицу, состоящую из глобулярных образований с наноструктурными элементами, характерные размеры которых не превышают 10 нм (рис. 3, б).

Взаимодействием органоалюмоксанов с ацетилацетонатом магния были получены керамо-

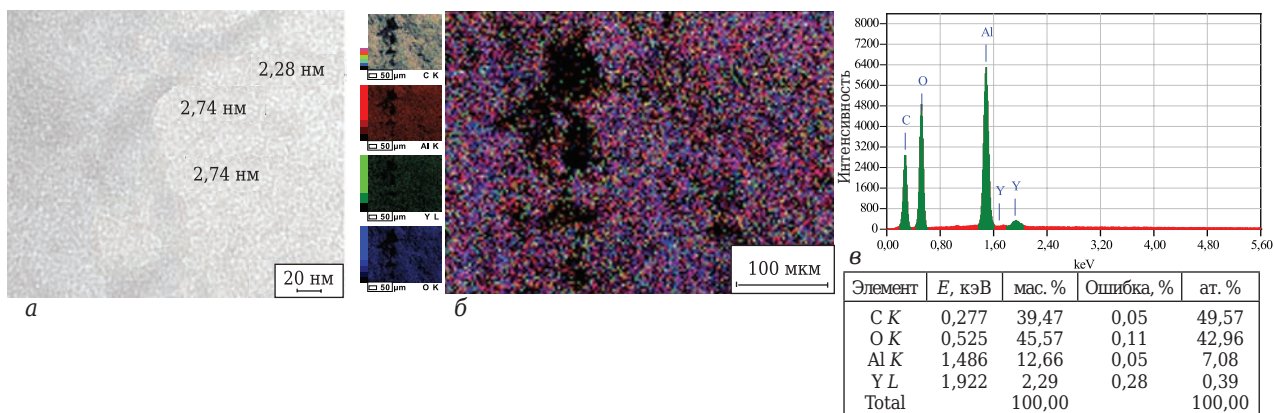


Рис. 2. Исследование алюмоксанов, модифицированных иттрием: а — ПЭМ-изображение поверхности; б — картирование по элементному составу; в — элементный состав

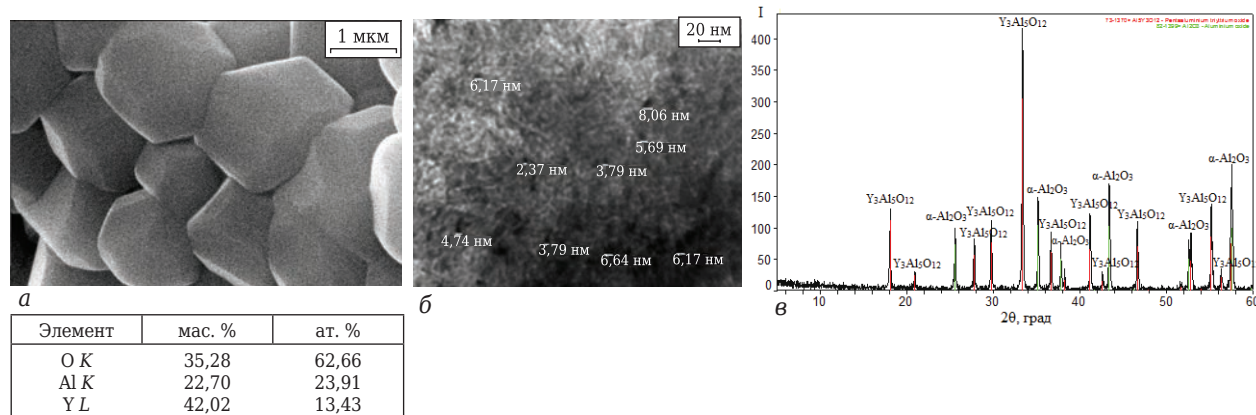
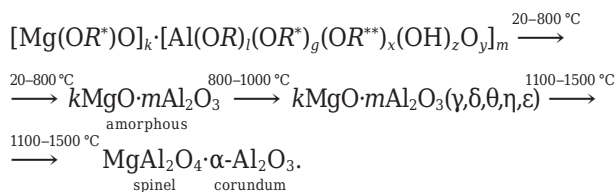


Рис. 3. Микрофотографии поверхности: а — СЭМ-изображение и элементный состав; б — ПЭМ-изображение; в — дифрактограмма алюмоиттриевой керамики

образующие алюмоксаны, модифицированные магнием [13]. Установлено, что пиролиз алюмоксанов, модифицированных магнием, с мольным отношением $\text{Al} : \text{Mg} = 2 : 1$ уже при 900°C приводит к образованию магний-алюминиевой шпинели MgAl_2O_4 (рис. 4).

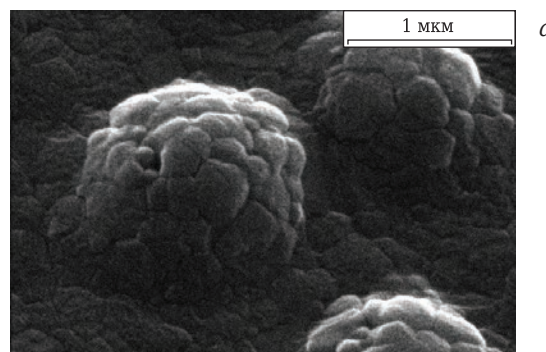
Термохимические превращения алюмоксанов, модифицированных магнием, при $20\text{--}1500^\circ\text{C}$ можно представить схемой:



На основе керамообразующих органоэлементоксанов (алюмоксанов и алюмоксанов, модифицированных иттрием и магнием) разработаны эффективные методы получения компонентов высокотермостойкой керамики оксидного состава (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$): связующие, пропиточные композиции. Эти связующие материалы были использованы при разработке огнеупорных композиций для получения керамических материалов (тиглей, стержней, литейных форм) на основе оксида алюминия, предназначенных для получения жаропрочных литых изделий авиационных двигателей методом литья по выплавляемым моделям [14].

Керамические материалы на основе оксида алюминия весьма востребованы в металлургической промышленности, особенно при плавке и литье химически активных металлов и сплавов. Широкое применение алюмооксидной керамики определяется ее повышенными механическими свойствами, огнеупорностью, химической стойкостью к расплавам химически активных металлов и сплавов, химической инертностью в коррозионных средах выше 1700°C , что позволяет использовать ее в качестве высокотемпературного и химически стойкого материала.

Для получения высококачественных керамических материалов были проведены исследования состава, выбор огнеупорного наполнителя, связующего (матрицы) и их соотношения. В качестве структурообразующей матрицы опытной керамики использовали чистое алюмоксановое связующее и модифицированное соединениями иттрия, магния, а в роли наполнителя — смесь порошков плавного корунда или оксида иттрия. При выборе исходных материалов учитывали родственную природу матрицы и огнеупорного наполнителя. В процессе формования керамического изделия оксид иттрия или плавный корунд выполняет роль огнеупорной основы, а связующий материал придает изделию необходимую прочность и пористость при спекании и во многом определяет эксплуатационные характеристики изделия.



Элемент	мас. %	ат. %
O K	36,65	48,65
Mg K	17,32	15,13
Al K	46,03	36,23

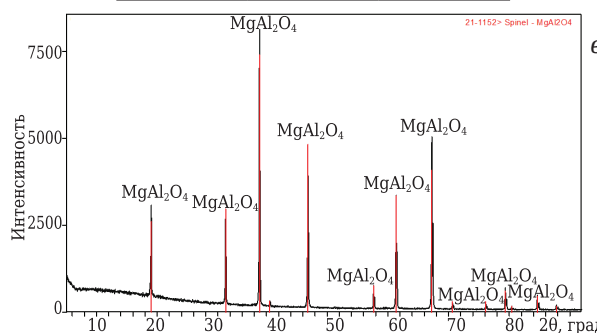


Рис. 4. Микрофотография поверхности СЭМ (а), химический состав (б) и дифрактограмма керамики (в) после пиролиза при 900°C алюмоксана, модифицированного магнием

Компактирование керамической массы является одной из главных технологических операций, обеспечивающих получение плотной керамики с высокими механическими свойствами. Однако в очень плотной структуре керамических изделий распространение микротрещин увеличивается, а наличие пористой структуры приводит к снижению механической прочности керамики. Процесс развития микротрещин может быть предотвращен увеличением размера пор в процессе выгорания органического связующего. Кроме того, пористость керамических изделий регулировали путем введения наполнителя различного фракционного состава.

В качестве опытных изделий были изготовлены экспериментальные керамические плавильные тигли различного химического состава: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Растворы органоалюмоксанов, используемые в качестве связующих материалов, придают керамической массе в процессе формования определенную пластичность и формуемость, а в процессе обжига формируются алюмооксидные структуры, модифицированные тугоплавкими соединениями.

В результате были получены монооксидные керамические тигли, состоящие полностью из одной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5, а), а также изделия смешанного состава: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюмоиттриевый

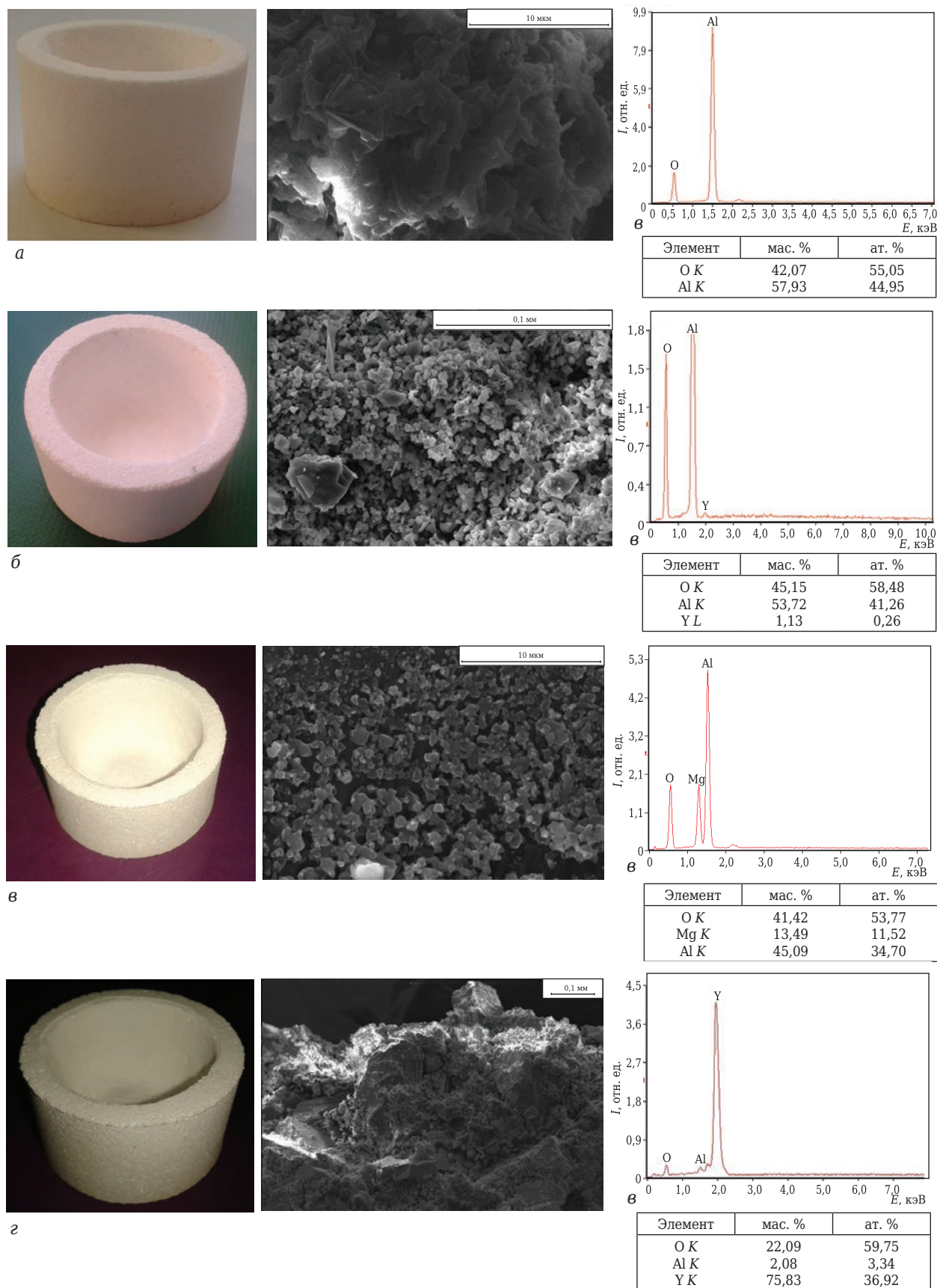


Рис. 5. Внешний вид, микроструктура и элементный состав (слева направо) опытных изделий: *а* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *б* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *в* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *г* — $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (рис. 5, б); $\alpha-Al_2O_3$ и алюмомагнетитовая шпинель $MgAl_2O_4$ (рис. 5, в), оксид иттрия Y_2O_3 и $\alpha-Al_2O_3$ (рис. 5, г).

Изготовленные тигли подвергали технологическим испытаниям в индукционной печи с рабочей температурой 1550–1650 °С при плавке в них жаропрочного сплава на основе никеля. Установлено, что в процессе и по окончании плавки эрозионно-коррозионное разрушение тигля и трещины отсутствуют. Опытные керамические изделия обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили перспективность использования керамообразующих

органосилоксанов в качестве связующих материалов для изготовления керамических изделий в литейном производстве. Методом полусухого прессования получены опытные керамические изделия из оксида иттрия Y_2O_3 или смеси $\alpha-Al_2O_3$ и органосилоксановых связующих. Высокая термостойкость керамических изделий позволяет рекомендовать их для эксплуатации в различных условиях термонагружения с температурой расплава выше 1600 °С. Установлена возможность использования керамических тиглей на основе органосилоксановых связующих для плавки и литья химически активных высокожаропрочных металлов и сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00331А.

Библиографический список

1. **Примаченко, В. В.** Тигли на основе корунда для индукционной плавки жаропрочных сплавов / В. В. Примаченко, В. А. Устиченко, С. В. Чаплянко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 9–12.
2. **Шаяхметов, У. Ш.** Изготовление керамических огнеупорных тиглей / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова, К. А. Васин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 10. — С. 13–15.
3. **Кулаков, Б. А.** Оценка материалов керамических тиглей для выплавки химически активных металлов и сплавов / Б. А. Кулаков, В. К. Дубровин, А. В. Карпинский [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». — 2013. — Т. 13, № 1. — С. 51–55.
4. **Tetsui, T.** Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy / T. Tetsui, T. Kobayashi, T. Mori [et al.] // Materials Transactions. — 2010. — Vol. 51, № 9. — P. 1656–1662.
5. **Kuang, J. P.** Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys / J. P. Kuang, R. A. Harding, J. Campbell // Mater. Sci. Technol. — 2000. — Vol. 16. — P. 1007–1016.
6. **Limin, M.** Improvement and application of Y_2O_3 directional solidification crucible / M. Limin, Z. Jiazhen, Y. Guangquan [et al.] // Chinese journal aeronautics. — 2015. — Vol. 29. — P. 554–559.
7. **Lapin, J.** Effect of Y_2O_3 crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti–46Al–8Nb alloy / J. Lapin, Z. Gabalcová, T. Pelachová // Intermetallics. — 2011. — Vol. 19, № 3. — P. 396–403.
8. **Щербакова, Г. И.** Керамообразующие элементоорганические олигомеры — для создания современных нанокерамокомпозитов / Г. И. Щербакова, П. А. Стороженко, Д. В. Сидоров [и др.] // Нанотехника. — 2013. — № 3 (35). — С. 15–23.
9. **Пат. 2276155 Российская Федерация, МПК С 07 F 5/06.** Способ получения полиалкоксидалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе / Щербакова Г. И., Цирлин А. М., Стороженко П. А., Ефимов

Н. К., Флорина Е. К., Шамаев Б. И., Муркина А. С. — № 2004130613/04 ; заявл. 21.10.04 ; опубл. 10.05.06, Бюл. № 13.

10. **Storozhenko, P. A.** Chelated alkoxyalumoxanes and a silica-free binder based on them / P. A. Storozhenko, G. I. Shcherbakova, A. M. Tsirlin [et al.] // Inorg. Mater. — 2007. — Vol. 43, № 3. — P. 320–328.

11. **Пат. 2451687 Российская Федерация, МПК С 07 F 5/06, С 07 F 5/00.** Способ получения иттрий-содержащих органосилоксанов, связующие и пропиточные композиции на их основе / Щербакова Г. И., Стороженко П. А., Кутинова Н. Б. — № 2011106115/04 ; заявл. 18.02.11 ; опубл. 27.05.12, Бюл. № 15.

12. **Shcherbakova, G. I.** Synthesis of yttrium-containing organoalumoxanes. Inorganic Materials / G. I. Shcherbakova, P. A. Storozhenko, N. B. Kutinova [et al.] // Inorg. Mater. — 2012. — Vol. 48, № 10. — P. 1058–1063.

13. **Пат. 2615147 Российская Федерация, МПК С 07 F 3/02, С 07 F 5/06, С 08 G 79/14, С 04 B 35/443.** Способ получения органосилоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Щербакова Г. И., Кривцова Н. С., Кутинова Н. Б. — № 2016108609 ; заявл. 10.03.16 ; опубл. 04.04.17, Бюл. № 10.

14. **Баранова, Т. Ф.** Опыт использования бескремнеземного связующего АЛЮМОКС в технологии изготовления комбинированных керамических форм по выплавляемым моделям для литья жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией / Т. Ф. Баранова, С. А. Валиахметов, Г. В. Гоголев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 3–9.

Baranova, T. F. Experience of using silica-free alumox binder in technology for preparing composite ceramic investment casting molds for superalloy directional solidification / T. F. Baranova, S. A. Valiakhmetov, G. V. Gogolev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 335–341. ■

Получено 09.11.17
© М. С. Варфоломеев,
Г. И. Щербакова, 2018 г.

Д. ф.-м. н. Ю. Ф. Иванов^{1,2}, О. Л. Хасанов¹, М. С. Петюкевич¹,
В. В. Полисадова¹, З. Г. Бикбаева¹, А. Д. Тересов²,
М. П. Калашников¹ (✉), О. С. Толкачев¹, Е. Е. Кузичкин¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

² ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН», г. Томск, Россия

УДК 666.3:661.665.1]:538.911

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Проведены исследования элементного и фазового состава, субструктурных изменений в поверхностном слое керамики из карбида кремния, подвергнутой обработке интенсивным импульсным электронным пучком при вариации плотности энергии пучка. Показано, что структурно-фазовое состояние поверхностного слоя керамики контролируется параметрами электронного пучка. Выявлено наноструктурирование поверхностного слоя SiC-керамики и определены режимы облучения электронным пучком, приводящие к этому.

Ключевые слова: карбидокремниевая керамика, электронный пучок, поверхностный слой, политипы.

Карбид кремния является одним из широко используемых бескислородных керамических материалов. Высокие значения температуры плавления, электрической проводимости и теплопроводности, уступающей лишь алмазу, а также прочная химическая связь делают SiC широко востребованным в качестве конструкционного материала в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной промышленности для изготовления легкой брони. Высокая температура Дебая предопределяет устойчивость SiC к внешним воздействиям, что особенно важно для использования его в микроэлектронике [1, 2].

Уникальность свойств SiC во многом обусловлена его способностью кристаллизоваться в различных модификациях (политипах), количество которых превышает 200 [3]. Политипы SiC, имея одинаковую химическую природу, могут значительно отличаться по свойствам и электрофизическим параметрам, что делает тот или иной политип предпочтительным для различного практического применения. Структурные исследования SiC ведутся давно, причем в центре внимания исследователей находится вопрос о механизме и возможностях управления процессом образования политипных фаз, поскольку не существует универсаль-

ных технологических приемов, приводящих к исключительному росту конкретного политипа. Несмотря на обилие существующих политипов в SiC, практический интерес на современном этапе представляют только политипы с гексагональной элементарной ячейкой α -SiC-6H и α -SiC-4H, а также кубической элементарной ячейкой — β -3C [4].

Растущие потребности научно-технического прогресса ставят перед материаловедомы задачи, направленные на улучшение служебных характеристик керамических материалов. Установлено, что создание субмикро- и нанокристаллического состояния в материале представляется на современном этапе развития науки и техники наиболее эффективным способом качественного изменения физико-механических и прочностных свойств материала, а разработка научно обоснованных подходов к их регулированию является актуальным направлением современного материаловедения [5–8]. Создание субмикро- и нанокристаллической структуры особенно важно для сверхтвердых керамических материалов, поскольку это состояние позволяет локализовать пластическую деформацию на самом низком субмикро- и наномасштабном уровне, обеспечивая равномерное распределение упругих напряжений и повышая энергию зарождения критических концентраторов напряжения [5].

К числу современных подходов регулирования микроструктуры относится метод модификации поверхности материала интенсивными импульсными низкоэнергетическими (до 30 кэВ) электронными пучками микро- и субмилли-



М. П. Калашников
E-mail: kmp1980@mail.ru

секундной длительности воздействия (ИИНЭП). Многочисленными исследованиями установлено, что при воздействии ИИНЭП на металлы, сплавы, металлокерамические и керамические материалы в поверхностном слое изделия создаются условия для образования аморфной, нано- и субмикрорекристаллической структуры [9, 10]. Столь существенные изменения структурно-фазового состояния в поверхностном объеме материала приводят к значительному улучшению физико-химических, электрофизических и прочностных свойств, которые недостижимы при традиционных методах поверхностной обработки [8–10].

В связи с этим большой практический интерес представляет изучение особенностей и анализ закономерностей воздействия интенсивного импульсного низкоэнергетического электронного пучка на поверхностный слой сверхтвердых керамических материалов для повышения их эксплуатационных и прочностных свойств. Проведение таких исследований весьма актуально, поскольку сфера применения сверхтвердых керамических материалов, в частности SiC, постоянно расширяется.

Целью настоящей работы являлся анализ закономерностей, выявленных при исследовании эволюции структурных и фазовых состояний в поверхностном слое керамики SiC, обработанной интенсивным импульсным электронным пучком.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления керамических образцов использовали порошок SiC с размерами частиц 0,9–4,0 мкм и нанопорошок того же состава (размер частиц 0,06 мкм). В порошок-основу вводилась добавка 3 мас. % нанопорошка SiC (NEOMAT, с удельной поверхностью 32 м²/г). Основной фазой порошка SiC является политип с гексагональной элементарной ячейкой SiC-6H; в небольшом количестве присутствует политип с ромбоэдрической элементарной ячейкой SiC-15R. Образцы, изготовленные в форме таблеток диаметром 14 мкм и толщиной 3 мкм, были получены методом SPS-спекания [11] (установка SPS 155 (SPSSYNEX)). Режим спекания: $T_{\text{сп}} = 2100$ °C, $P_{\text{пресс}} = 70$ МПа, $\tau_{\text{спек}} = 10$ мин. После спекания для проведения комплексных исследований образцы последовательно шлифовались и полировались до зеркального состояния.

Модификация поверхностного слоя керамики осуществлялась интенсивным импульсным электронным пучком на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) с параметрами пучка: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (10, 15, 20) Дж/см² при длительности импульса 200 мкс и количестве им-

пульсов 3 (при давлении остаточного газа (аргон) в рабочей камере 10^{-2} Па) [7–9].

Исследования структурно-фазового состояния в поверхностном слое керамики до и после воздействия пучка электронов проводились на оборудовании Нано-Центра ТПУ. Анализ структуры и фазового состава поверхностного слоя керамики проведен на сканирующем электронном микроскопе JEOLSEM-7500FA и дифрактометре Shimadzu XRD-7000, морфологию и дефектную субструктуру керамики исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (прибор JEM 2100F, JEOL), физико-механические характеристики измеряли с помощью нанотвердомера DUN-211S, Shimadzu, методом динамического вдавливания алмазной пирамидки Берковича в режиме «нагрузка-разгрузка» при нагрузке $P = 10$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовые исследования керамики SiC в исходном (до облучения электронным пучком) состоянии показали, что основу материала составляет политип α -SiC-6H, относительное содержание которого 88,8 отн. %, в существенно меньших количествах (10,2 отн. %) присутствует политип α -SiC-15R (остальное — кремний) (рис. 1).

Облучение керамики SiC интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается изменением полиморфного состава поверхностного слоя материала (рис. 2). Облучение керамики электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² приводит к существенному (немного менее чем в два раза) снижению относительного содержания политипа α -SiC-15R. Облучение керамики электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см² приводит к увеличению в материале относительного содержания политипа α -SiC-15R более чем в два раза.

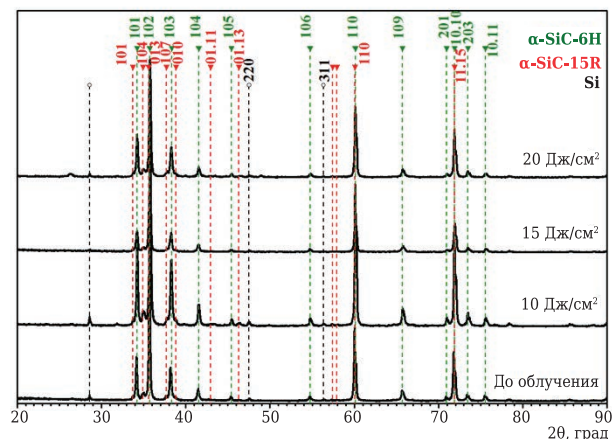


Рис. 1. Рентгенограммы образцов керамики SiC, облученных интенсивным импульсным пучком

Таким образом, результаты, полученные методами рентгенофазового анализа, показывают, что облучение SiC-керамики интенсивным импульсным электронным пучком позволяет существенным образом изменять полиморфный состав поверхностного слоя материала.

Очевидно, что полиморфные преобразования поверхностного слоя SiC-керамики, имеющие место при облучении материала интенсивным импульсным электронным пучком, взаимосвязаны с превращением дефектной подсистемы материала. Исследование структуры поверхности облучения керамики осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что независимо от плотности энергии пучка электронов (в указанном выше интервале значений) поверхность предварительно полированной керамики фрагментируется, т. е. разбивается сеткой микротрещин на области (рис. 3). С ростом плотности энергии пучка электронов средние размеры фрагментов уменьшаются в пределах от 180 мкм (при $E_s = 10$ Дж/см²) до 40 мкм (при $E_s = 20$ Дж/см²) (см. рис. 2).

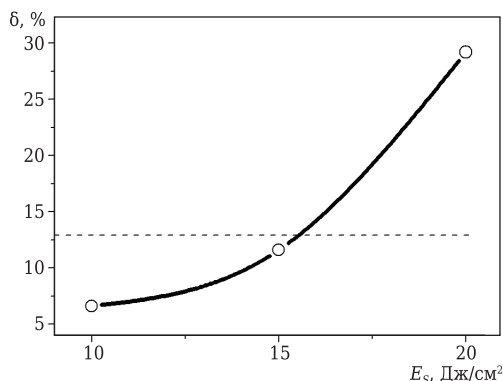


Рис. 2. Зависимость относительного содержания в поверхностном слое δ SiC-керамики политапа α -SiC-15R от плотности энергии пучка электронов E_s . Пунктирной прямой обозначено содержание политапа α -SiC-15R в исходном (необлученном) материале

Электронно-пучковая обработка поверхности SiC-керамики сопровождается наноструктурированием поверхностного слоя материала. При плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² области с нанокристаллической структурой имеют округлую форму и располагаются прерывистыми цепочками вдоль границ зерен (рис. 4, а, б).

Размеры областей с нанокристаллической структурой изменяются в пределах 300÷500 нм; размеры кристаллитов, их формирующих, изменяются в пределах до 100 нм (рис. 4, в). Формирование таких областей, по-видимому, обусловлено действием термомеханических напряжений, инициирующих развитие процесса первичной рекристаллизации. Анализ структуры поверхностного слоя SiC-керамики, проведенный методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг, обнаружил множественное двойникование материала (рис. 4, г). Предположительно, возникновение двойников в зернах обусловлено пластической деформацией, вызванной термомеханическими напряжениями, инициированными сверхвысокими скоростями нагрева и охлаждения поверхности слоя керамики при импульсной электронно-пучковой обработке [10].

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 15 Дж/см² сопровождается ростом относительного содержания областей с нанокристаллической структурой. В этом случае данные области располагаются в виде протяженных прослоек вдоль границ зерен и фрагментов (рис. 5, а, области с нанокристаллической структурой имеют более светлый контраст). Размеры кристаллитов, формирующих такие области, изменяются в пределах 10÷30 нм (рис. 5, б).

Облучение SiC-керамики электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см², как отмечалось выше, сопровождается фрагментацией поверхностного слоя, размеры фрагментов изме-

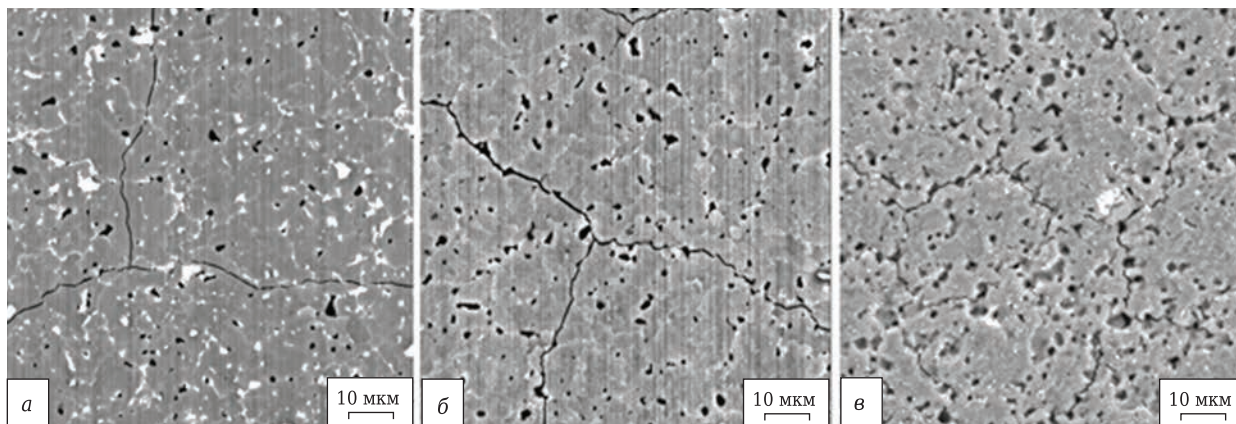


Рис. 3. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при E_s , Дж/см²: а — 10; б — 15; в — 20



Рис. 4. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 10$ Дж/см²; а, б — сканирующая электронная микроскопия; в, г — просвечивающая электронная микроскопия

няются в пределах от 20 до 40 мкм (см. рис. 2, в). Фрагменты имеют явно выраженную неоднородную структуру (рис. 6). В периферийной области фрагментов располагаются кристаллиты с четко выраженными границами; размеры кристаллитов изменяются в пределах от 0,7 до 3 мкм (см. рис. 6, б). В центральной области фрагментов формируется нанокристаллическая структура (см. рис. 6, в). Размеры кристаллитов изменяются в пределах 100÷150 нм. Слой с подобной нанокристаллической структурой тонкий, на электронно-микроскопических изображениях под данным слоем просматривается поликристаллическая структура, подобная структуре периферийной области фрагментов (см. рис. 6, б).

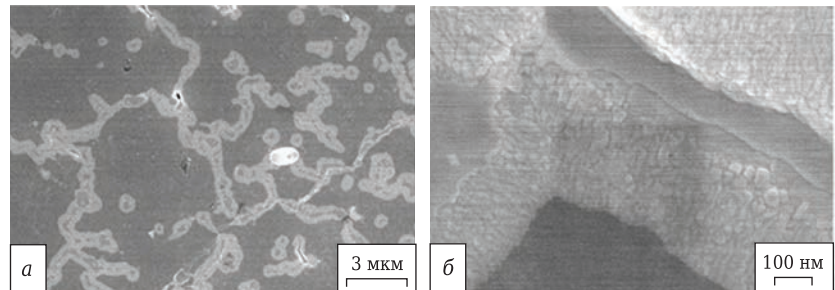


Рис. 5. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 15$ Дж/см²

Можно предположить, что причиной формирования бимодальной зеренной структуры, имеющей место при облучении SiC-керамики импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка 20 Дж/см², также являются термомеханические напряжения, вы-

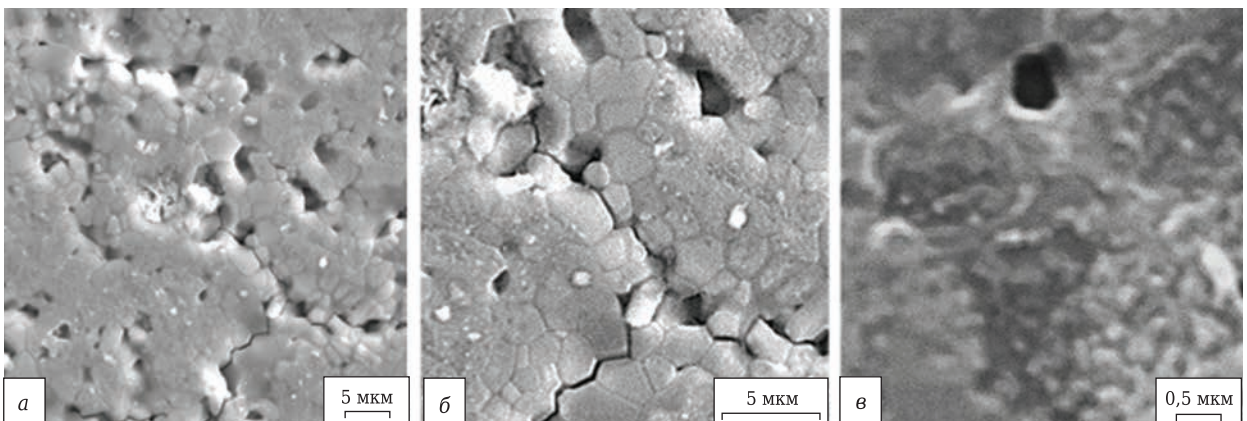


Рис. 6. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 20$ Дж/см²

званные скоротечностью и неравновесностью процессов преобразования структуры поверхностного слоя материала. Релаксация полей напряжений сопровождается фрагментацией поверхностного слоя керамики, формированием вдоль границ фрагментов микропор. В центральной части фрагментов релаксация полей напряжений сопровождается рекристаллизацией материала с образованием нанокристаллической структуры.

Следует отметить, что формирование нанокристаллической структуры при обработке SiC-керамики импульсным электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см² сопровождается изменением механических свойств поверхностного слоя материала. Наноиндентирование, выполненное с использованием прибора DUN-211S Shimadzu (нагрузка на индентор $P = 100$ мН), выявило увеличение твердости поверхностного слоя на 12 % и модуля Юнга на 17 % (до облучения модуль Юнга 367 ГПа и микротвердость 31,5 ГПа, после облучения — 403 ГПа и 37 ГПа соответственно). Можно предположить, что причиной роста твердости поверхностного слоя керамики является наноструктурирование материала, а также существенное увеличение содержания в поверхностном слое полифазного α -SiC-15R, который из всех полифазных фаз обладает самым высоким значением твердости.

Библиографический список

1. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
2. **Лучинин, В.** Карбид кремния — алмазоподобный материал / В. Лучинин, Ю. Тацров // Наноиндустрия. — № 1/210. — С. 36–40.
3. **Verma, A. R.** Polymorphism and polytypism in crystals / A. R. Verma, P. Krishna. — New York : Wiley, 1966. — 274 p.
4. **Levinshtein, M. E.** Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur. — New York : John Wiley and Sons, 2001. — 216 p.
5. **Хасанов, О. Л.** Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. О. Хасанов [и др.] // Известия вузов. Физика. — 2013. — Т. 58, № 6/2. — С. 96–99.
6. **Ласковнев, А. П.** Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А. П. Ласковнев, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова. — Минск : Беларуская навука, 2013. — 288 с.
7. **Коваль, Н. Н.** Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Н. Н. Коваль, Ю. Ф. Иванов. — Томск : Издательство НТЛ, 2016. — 298 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что облучение SiC-керамики интенсивным импульсным электронным пучком (18 кэВ, 200 мкс, 0,3 с⁻¹, 3 имп (10, 15, 20) Дж/см²) сопровождается множественным преобразованием фазового состава и дефектной субструктуры поверхностного слоя материала:

- закономерным изменением полиморфного состава;
- фрагментацией поверхностного слоя микротрещинами;
- наноструктурированием;
- увеличением твердости и модуля Юнга.

Предположено, что одной из причин выявленных преобразований материала являются термомеханические напряжения, формирующиеся в поверхностном слое в результате высокоскоростных нагрева и охлаждения, имеющих место при облучении керамики интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» (проект № 0366-2015-0005), а также при поддержке Минобрнауки РФ (проект ГЗ № 11.7700.2017/БЧ) и Программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров (средства ВИУ).

8. **Иванов, Ю. Ф.** Структура и свойства поверхностного слоя керамики В₄С, обработанной интенсивным электронным пучком / Ю. Ф. Иванов, О. Л. Хасанов, М. С. Петюкевич [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2017. — № 3. — С. 38–44.
9. **Коваль, Н. Н.** Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке / Н. Н. Коваль, Ю. Ф. Иванов // Известия вузов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 5. — С. 60–70.
10. **Бурдовицин, В. А.** Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком / В. А. Бурдовицин, Э. С. Двилис, А. В. Медовник [и др.] // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83. — Вып. 1. — С. 117–120.
11. **Bernard, F.** Dense nanostructured materials obtained by spark plasma sintering and field activated pressure assisted synthesis starting from mechanically activated powder mixtures / F. Bernard, S. Le Gallet, N. Spinassou [et al.] // Sci. Sintering. — 2004. — Vol. 36. — P. 155–164. ■

Получено 09.11.17

© Ю. Ф. Иванов, О. Л. Хасанов, М. С. Петюкевич, В. В. Полисадова, З. Г. Бикбаева, А. Д. Тересов, М. П. Калашиников, О. С. Толкачев, Е. Е. Кузичкин, 2018 г.

Н. А. Ломанова (✉)

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

УДК 666.3:615.453.2(549.641)

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МАКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Изучено влияние условий синтеза на формирование, термическое поведение и характер спекания нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ с перовскитоподобной четырехслойной структурой фазы Ауривиллиуса. Показано, что начало спекания зерен коррелирует с началом плавления поверхностной фазы, составом которой можно управлять, изменяя химический состав исходной смеси. Определены температуры кристаллизации, фазового перехода, разложения, активации спекания, а также величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) полученных материалов.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, мультиферроики, нанокристаллы, керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск эффективных методик получения высокотемпературных мультиферроиков является актуальной проблемой материаловедения в области создания новых магнитных материалов. Материалы на основе перовскитоподобных оксидов находят все более широкое применение в таких интенсивно развивающихся областях техники, как наноэлектроника, спинтроника, фотовольтаика [1, 2]. Функциональные свойства и эксплуатационные характеристики таких веществ зависят от их морфологии, размерного фактора, структурной и термической устойчивости.

Слоистые перовскитоподобные оксиды типа фаз Ауривиллиуса [3] с общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ (A — Bi; B — Ti, Fe) являются перспективными магнитными материалами, в том числе высокотемпературными мультиферроиками [4–6]. Соединение $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (число слоев $m = 4$) обладает четырехслойной перовскитоподобной структурой и при комнатной температуре имеет ромбическую элементарную ячейку (пространственная группа $Fmmm$) [7], в которой четыре перовскитоподобных блока $\{(\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{13})^{2-}\}$ чередуются с флюоритоподобными слоями $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}$.

Как показано в работах [8, 9], термическая устойчивость макрокристаллических керамических материалов на основе фаз Ауривиллиуса понижается по мере увеличения содержания же-

леза и числа слоев в перовскитоподобном блоке. Состав перовскитоподобного слоя многослойных фаз Ауривиллиуса ($m > 7$) приближается к составу BiFeO_3 , который является метастабильным [10–12] и имеет ограниченную температурную область устойчивого существования. Поэтому соединение $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, как крайний железосодержащий компонент гомологического ряда $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, имеет большие перспективы использования в качестве высокотемпературного мультиферроика, так как обладает самой высокой термической устойчивостью в рассматриваемом ряду соединений и высокой температурой Кюри ($T_K = 750^\circ\text{C}$ [8]). Изучение физико-химических и технологических факторов, позволяющих управлять функциональными свойствами материалов на основе этого соединения, является актуальной задачей.

Цель работы — сравнительное исследование влияния условий синтеза на формирование и термические свойства нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ использовали два метода: низкотемпературный — соосаждение из раствора солей и высокотемпературный — керамический. В первом случае материал синтезировали путем термообработки осадка, полученного методом соосаждения из раствора солей нитратов висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч. и изопропоксида титана $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (97 %) в 25 %-ный водный раствор NH_4OH . Предварительно нитра-



Н. А. Ломанова
E-mail: natus@mail.ioffe.ru

ты растворяли в разбавленной азотной кислоте с концентрацией 0,1 М ($\text{pH} < 2$). Изопропоксид титана растворяли в этиловом спирте для предотвращения преждевременного гидролиза и добавляли к раствору нитратов. Приготовленный прозрачный раствор вливали в водный раствор аммиака с выдерживанием значения $\text{pH} > 8$. Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Затем образец обжигали в диапазоне 350–800 °C в течение 1 ч при каждой температуре.

Во втором случае в качестве исходных реагентов использовали оксиды висмута квалификации ч., железа (III) квалификации ч. д. а. и титана (IV) квалификации ос. ч. После гомогенизации исходной смеси образец последовательно обжигали в диапазоне 500–900 °C в течение 1 ч при каждой температуре.

Для обжига использовалась печь WiseTherm (Германия) в режиме «нагрев – изотермическая выдержка – охлаждение». Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Фазовое состояние образцов определяли по данным рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 15,401$ нм). Расчет параме-

тров элементарных ячеек проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера, учитывающей ширину рентгеновской линии. Пикнометрическую плотность порошков определяли методом гелиевой пикнометрии (Ultra Pycnometer 1000, Quanta Chrome).

Термическое поведение исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с термогравиметрией (ТГ) в диапазоне 25–1250 °C в воздушной среде со скоростью нагрева 10 °C/мин (анализатор NETZSCH STA 429). Изменение линейного размера образца определяли методом дилатометрии в воздушной среде при скорости нагрева 10 °C/мин (дилатометр NETZSCH DIL 402 E). Образцы изготавливали в форме таблетки диаметром 5 и толщиной 3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом соосаждения из раствора солей и по керамической технологии получены нано- и макрокристаллические порошки, соотношение элементов Bi:Fe:Ti в которых, согласно данным элементного анализа, соответствует стехиометрии $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

На рис. 1 показаны данные РФА образцов на разных стадиях термообработки. Основные реф-

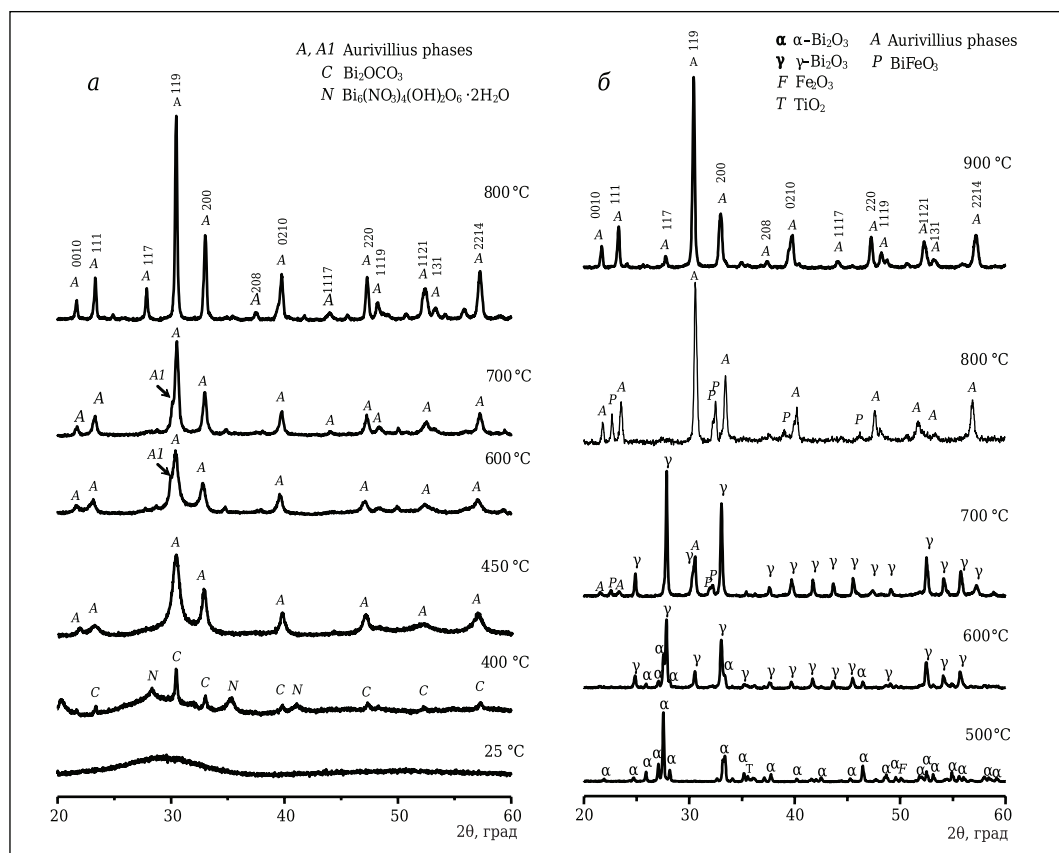


Рис. 1. РФА образцов, полученных из соосажденной композиции (а) и по керамической технологии (б) на разных стадиях синтеза

лексы целевых продуктов, полученных на конечных стадиях термообработки, проиндексированы и параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1. Экспериментальные данные соответствуют данным, имеющимся в литературе [13], и полученные соединения соответствуют четырехслойной фазе Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

На рентгеновских дифрактограммах образца, полученного методом соосаждения, до 400 °C присутствует только рентгеноаморфная фаза (см. рис. 1, а). При температуре 400 °C доля этой фазы уменьшается и появляются рефлексы, предположительно, гидрокарбоната и гидроксонитрата висмута. При повышении температуры до 450 °C происходит кристаллизация фазы Ауривиллиуса со средним размером кристаллитов $d = 30 \pm 5$ нм. Данная температура согласуется с результатами [14] и соответствует началу формирования фаз Ауривиллиуса в условиях «мягкой химии» (450 ± 50 °C), которое активируется при переходе поверхности частиц в жидкоподобное состояние и, соответственно, увеличении массопереноса в системе. При 600 °C наряду с заметным уширением появляется расщепление рефлексов основной фазы и их сдвиг при дальнейшем повышении температуры. Это позволяет предположить, что четырехслойное соединение $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ формируется последовательно и на начальных этапах в системе присутствует также фаза Ауривиллиуса с числом слоев $m < 4$ или с неупорядоченным чередованием слоев в перовскитоподобном блоке. В публикациях [9, 15] показано, что фазы Ауривиллиуса могут иметь сложное чередование перовскитоподобных слоев в блоке и для соединений, полученных по керамической технологии, наблюдался подобный механизм формирования.

Описанные трансформации соответствуют данным ДСК/ТГ образца соосажденной композиции (рис. 2, кривые 1, 2). Кривая ТГ (кривая 1) имеет двухступенчатую потерю массы образцом, сопровождающуюся пиком сложной формы на кривой ДСК (кривая 2) в интервале 400–600 °C. С учетом данных РФА в этом температурном диапазоне происходит наложение нескольких процессов — разложение остаточных количеств гидрокарбонатов и гидроксонитратов и начало кристаллизации фаз Ауривиллиуса с различным m при 460 ± 5 и 560 ± 5 °C. При дальнейшем повышении температуры происходит рост нанокристаллов за счет кристаллизации на них рентгеноаморфной фазы, практически полное исчезновение которой наблюдается после изо-

Таблица 1. Структурные параметры и средний размер кристаллитов полученных материалов

Метод синтеза	a , Å	b , Å	c , Å	d , нм
Соосаждение из раствора солей	5,43	5,44	41,1	80 ± 2
Керамический	5,44	5,45	41,3	> 100
Данные работы [12]	5,46	5,45	41,3	–

термической выдержки 1 ч при 700 °C (см. рис. 1, а). При этом отсутствие других кристаллических фаз в реакционной системе показывает, что она полностью расходуется на формирование нанокристаллов основного продукта. Термообработка образца в течение 1 ч при 800 °C

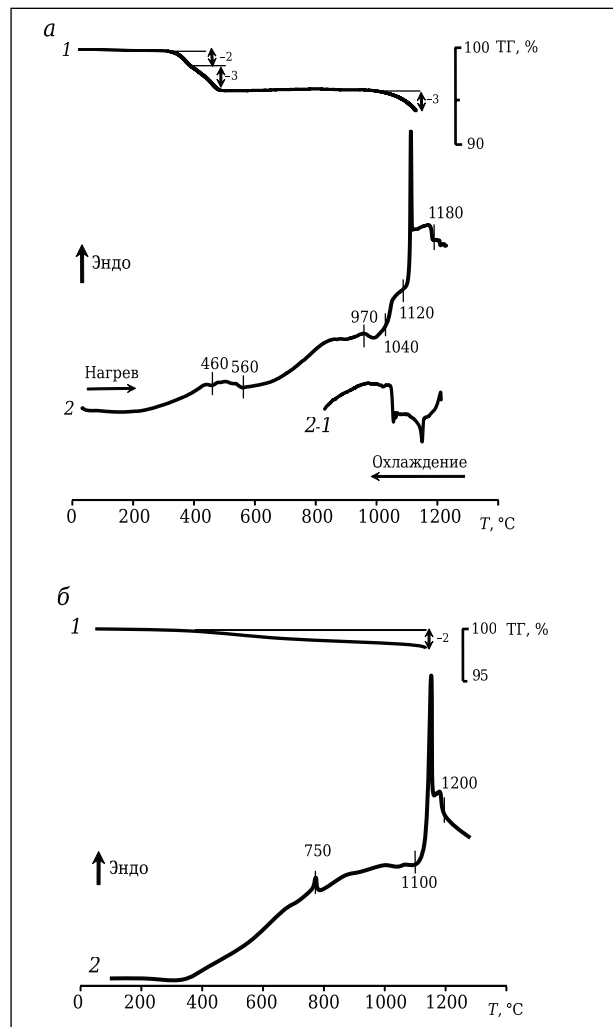


Рис. 2. Термический анализ образцов, полученных из соосажденной композиции (а: 1 — кривая ТГ; 2, 2-1 — кривые ДСК) и по керамической технологии (б: 1 — кривая ТГ, 2 — кривая ДСК)

Таблица 2. Характеристики полученных материалов

Метод синтеза	Рентгеновская плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Пористость, %	ТКЛР, 10^{-6} K^{-1}
Соосаждение из раствора солей	8,00	7,8	3	14 ± 1
Керамический	8,02	7,2	10	10 ± 1

приводит к формированию фазы Ауривиллиуса заданного состава со средним размером кристаллитов $d = 80 \pm 2$ нм.

На кривой ДСК при температурах свыше 900°C фиксируется серия пиков, связанных с процессами разложения материала. Небольшой эндотермический пик при $970 \pm 5^\circ\text{C}$ может быть связан с разложением $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [10], который, как правило, образуется в реакционной системе при синтезе фаз Ауривиллиуса свыше 800°C . Температура начала перитектического разложения целевого продукта фиксируется на кривой ДСК по началу интенсивного пика при $1120 \pm 5^\circ\text{C}$. При температуре $1180 \pm 5^\circ\text{C}$, соответствующей концу максимального пика на кривой ДСК, достигается полное плавление материала. Указанные пики повторяются на кривой ДСК при охлаждении образца (см. рис. 2, а, кривая 2-1), а некоторый их сдвиг связан с кинетическими эффектами.

Как показывает РФА образца, полученного по керамической технологии (см. рис. 1, б), при $500\text{--}600^\circ\text{C}$, т. е. после плавления поверхностной фазы на основе оксида висмута, происходит взаимодействие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с оксидами титана и железа с образованием $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ как основной фазы. Небольшое количество фазы Ауривиллиуса и BiFeO_3 появляется в реакционной системе только при тем-

пературе 700°C , которая существенно выше, чем при синтезе методом соосаждения. Соединения $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (структура силленита) и BiFeO_3 (структура перовскита) являются промежуточными продуктами при синтезе макрокристаллических фаз Ауривиллиуса по керамической технологии. Их образование в реакционной системе способствует формированию слоистой перовскитоподобной структуры заданного состава за счет постепенной перестройки в первой координационной сфере висмута [15], однако присутствие этих побочных фаз замедляет кинетику синтеза. При температуре выше начала разложения $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($>700^\circ\text{C}$) на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы фаз Ауривиллиуса и BiFeO_3 , изменение соотношения интенсивностей которых свидетельствует о постепенном формировании слоистой перовскитоподобной структуры. Формирование однофазного целевого продукта происходит после термообработки образца в течение 1 ч при 900°C , т. е. выше температуры разложения BiFeO_3 ($855 \pm 5^\circ\text{C}$ [10]). Данные термического анализа показывают, что перитектическое разложение макрокристаллического материала, так же как и нанокристаллического, начинается при $1100 \pm 5^\circ\text{C}$, а при $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ достигается его полное плавление (см. рис. 2, б, кривые 1, 2). На кривой ДСК (кривая 2) фиксируется высокотемпературное фазовое превращение при 750°C , соответствующее температуре Кюри [7].

Кривые термического расширения полученных материалов (рис. 3) иллюстрируют характер спекания зерен. Зависимости $\Delta L/L_0(T)$ обоих образцов имеют максимум, соответствующий температуре начала спекания T_s (табл. 2). В материале, полученном из соосажденной смеси, $T_s = 500 \pm 5^\circ\text{C}$, т. е. процесс его активного спекания начинается сразу после кристаллизации основной фазы. Как показывают данные электронной микроскопии (рис. 4, а) образца после последнего этапа термообработки при 800°C (см. рис. 1, а), получен хорошо спеченный нанокристаллический керамический материал с низкой пористостью (см. табл. 2).

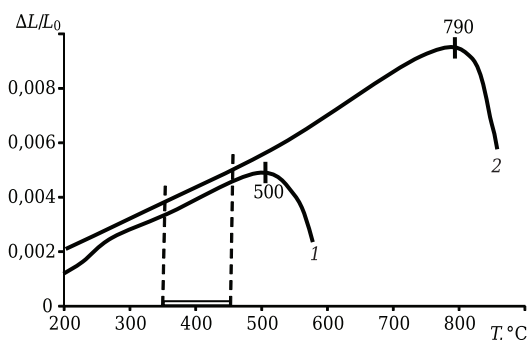


Рис. 3. Дилатометрический анализ образцов, полученных из соосажденной композиции (кривая 1) и по керамической технологии (кривая 2). Указан интервал определения величины α_i

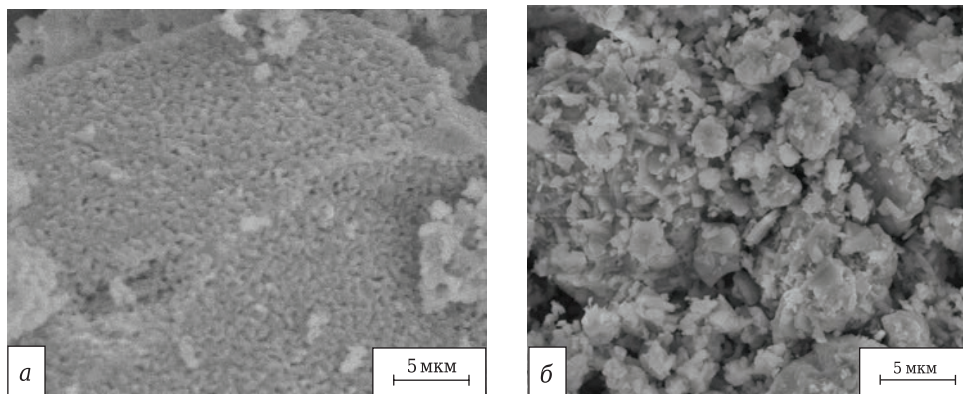


Рис. 4. SEM-изображения образцов, полученных из соосажденной композиции (а) и по керамической технологии (б)

Величина T_s макрокристаллического материала выше, чем нанокристаллического, и составляет примерно 790 ± 5 °C, что также коррелирует с температурой формирования основного продукта (см. рис. 1, б) и с составом поверхностной фазы зерен. После финальной термообработки порошок состоит из зерен различного размера (см. рис. 4, б) и его пористость выше, чем у нанокристаллического материала (см. табл. 2). В диапазоне 350–450 °C, в котором не происходит заметных фазовых трансформаций и материалы могут быть использованы в качестве объемной керамики, определены термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) α_t (см. табл. 2). Таким образом, химическим составом исходной композиции можно регулировать размерный фактор, морфологию материала, условия спекания исходного материала и величину α_t . Выбор описанных технологических режимов синтеза керамических материалов на основе фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ влияет на эффективность их функционального применения, в том числе при температурах выше комнатной.

Библиографический список

1. **Jiagang, Wu.** Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures / *Jiagang Wu, Zhen Fan, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu, John Wang* // *Progr. Mater. Sci.* — 2016. — Vol. 84. — P. 335–340. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001
2. **Ansari, M. I. H.** Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells : A critical review / *M. I. H. Ansari, A. Qurashi, M. K. Nazeeruddin* // *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.* — 2018. — Vol. 35. — P. 1–24. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002
3. **Aurivillius, B.** Mixed bismuth oxides with layer lattices I / *B. Aurivillius* // *Ark. Kemi.* — 1949. — Bd. 1, № 1. — P. 463–471.
4. **Keeney, L.** Magnetic field-induced ferroelectric switching in multiferroic aurivillius phase thin films at room temperature / *L. Keeney, T. Maity, M. Schmidt [et al.]* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 96. — P. 2339–2357. DOI: 10.1111/jace.12467
5. **Pikula, T.** Magnetic properties and magnetoelectric coupling enhancement in $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics / *T. Pikula, J. Dzik, P. Guzek [et al.]* // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 14. — P. 11442–11449. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.008
6. **Birenbaum, A. Y.** The potentially multiferroic Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$: cation site preference, electric polarization, and magnetic coupling from first principles / *A. Y. Birenbaum, C. Ederer* // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90, № 21. — P. 214109–214112. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.214109
7. **Смоленский, Г. А.** Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) I / *Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская* // *Физика твердого тела.* — 1959. — Т. 1 — С. 169, 170.
8. **Ломанова, Н. А.** Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 / *Н. А. Ломанова, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны процессы формирования и термическое поведение нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. Показано, что при синтезе из соосажденной композиции образование нанокристаллов $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ происходит при 450 °C. При 800 °C получен однофазный нанокристаллический материал со средним размером кристаллитов 80 ± 2 нм. При синтезе по керамической технологии начало формирования фазы Ауривиллиуса происходит при 700 °C, а целевой продукт в виде макрокристаллического порошка получен при 900 °C. В обоих случаях температура начала спекания зерен коррелирует с плавлением их поверхностной фазы, составом которой можно управлять, изменяя химический состав исходной смеси. При этом синтез из соосажденной композиции приводит к значительному улучшению спекания материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01056).

- // *Физика и химия стекла.* — 2007. — Т. 33, № 6. — С. 608–612. DOI: 10.1134/S1087659607060120
9. **Ломанова, Н. А.** Фазовые состояния в разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 / *Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров* // *Журнал неорганической химии.* — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 661–665. DOI: 10.1134/S0036023611040188
10. **Морозов, М. И.** Особенности реакции образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / *М. И. Морозов, Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров* // *Журнал общей химии.* — 2003. — Т. 73, № 11. — С. 1772–1776. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70
11. **Valant, M.** Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 / *M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford* // *Chem. Mater.* — 2007. — Vol. 19. — P. 5431–5436. DOI: 10.1021/cm071730+
12. **Rojac, T.** BiFeO_3 ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties / *T. Rojac, A. Bencan, B. Malic [et al.]* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97. — P. 1993–2011. DOI: 10.1111/jace.12982
13. **Hervoches, Ch. H.** Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ / *Ch. H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs [et al.]* // *J. Sol. St. Chem.* — 2002. — Vol. 164. — P. 280–291. DOI: 10.1006/jssc.2001.9473
14. **Ломанова, Н. А.** Формирование и термические свойства нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / *Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров* // *Журн. прикл. хим.* — 2017. — Т. 90, № 6. — С. 673–679. DOI: 10.1134/S1070427217060015
15. **Морозов, М. И.** Синтез соединений $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 / *М. И. Морозов, В. В. Гусаров* // *Журнал неорганической химии.* — 2002. — Т. 38, № 7. — С. 867–874. DOI: 10.1023/A:1016252727831

Получено 21.02.18

© Н. А. Ломанова, 2018 г.

УДК 666.948.4(498)

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ СВЯЗКИ: СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ

Исследуются механизмы синтеза, процессы гидратации некоторых высокоогнеупорных кальцийбарийглиноземистых цементов, обсуждается их поведение в бетонах. Исследование касается комплексных процессов отвердевания связок составов C_2BA_4 , $CA_2-C_2BA_4$ и $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$ после термообработки при различных температурах в течение 2 ч. Изучены химическая активность соединений и природа полученных гидратов. Изготовлены бетоны из 15 % цемента и 85 % заполнителя из табулярного глинозема. Обнаружено, что изученные цементы при определенном минеральном составе приобретают связующие свойства.

Ключевые слова: высокоогнеупорные глиноземистые цементы, кальцийбарийглиноземистые цементы, механизм синтеза, уровень конверсии гидратации.

В настоящее время единственными применяемыми глиноземистыми цементами, имеющими относительно широкий диапазон составов, являются кальцийалюминатные. Их свойства и применение базируются на кальцийалюминатном составе с соотношением Al_2O_3 / CaO в диапазоне $1 \leq Al_2O_3 / CaO < 2,2$. Информация о гидратации и отвердевании кальцийалюминатных цементов имеется в публикациях [1–6]. Получение огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента, обладающих высокой огнеупорностью по сравнению с другими широко применяемыми бетонами, является очень важной задачей, решение которой — тема настоящего исследования. С учетом того что барийалюминатные цементы обладают более высокой огнеупорностью, чем кальцийалюминатные (температура плавления BA_6 1915 °C [7, 8], BA 1815 °C, в то время как CA_6 1833 °C [7], CA 1605 °C, CA_2 1750 °C), оправдана частичная замена CaO на BaO в высокоглиноземистых огнеупорных цементах с высоким содержанием Al_2O_3 без ухудшения прочности. В тройной системе $CaO-BaO-Al_2O_3$ известно только тройное соединение C_2BA_4 , имеющееся в кальцийбарийалюминатных цементах [7]. Комплексные изоморфные взаимосвязи показаны на рис. 1 [7, 9].

Из смеси исходных материалов были изготовлены глиноземистые соединения для получения из них огнеупорных цементов системы $CaO-BaO-Al_2O_3$. Подсистемная группа $BA_6-CA_6-CA-BA$ ($B = BaO$, $C = CaO$, $A = Al_2O_3$) была изучена в соответствии с рис. 1. Компоненты подсистем пред-

ставляют интерес с точки зрения их пирометрических свойств и взаимосвязи этих свойств с прочностью, когда термообработка, применяемая при их синтезе, осуществляется в условиях неравновесия [10]. В этой связи был исследован механизм синтеза кальций- и барийалюминатов систем $CA_2-C_2BA_4$ и $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$ (ss_{CA-BA} — твердые растворы BA и CA) при различных соотношениях компонентов. Кроме того, были изучены механизмы гидратации и отвердевания [11, 12] для улучшения химического состава и структуры бетонов, изготовленных из этих типов связок, физические и прочностные свойства которых подходят для изготовления высококачественных бетонов. Можно утверждать, что существует связь между способностью синтетических глиноземистых соединений взаимодействовать с водой и их способностью приобретать механическую прочность [13, 14].

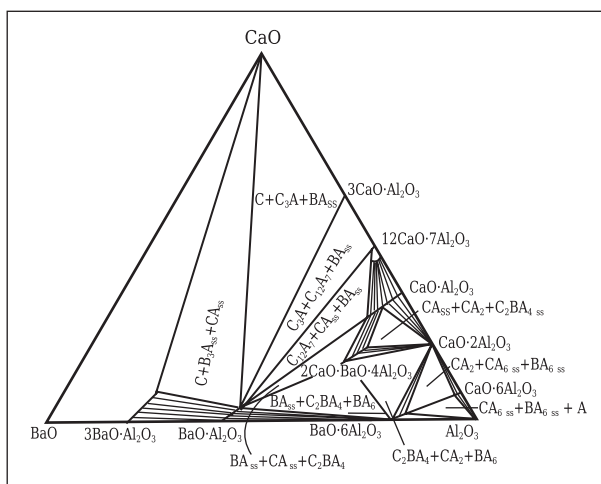


Рис. 1. Диаграмма состояния тройной системы $CaO-BaO-Al_2O_3$

✉
Л. Мелита
E-mail: larisamelita@gmail.com

УСЛОВИЯ И ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Были синтезированы цементы составов 40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA} и 50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA} , соответствующие тройному соединению C_2BA_4 , а также системам $CA_2-C_2BA_4$ и $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$.

В качестве исходных материалов использовали $BaCO_3$, $CaCO_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ [15, 16]; все материалы имели аналитическую степень чистоты (analytical purity)*. Смеси были гомогенизированы в изопропиловом спирте, затем профильтрованы, высушены и спрессованы под давлением $4 \cdot 10^4$ Н (одноосное прессование). Полученные образцы спекали в электропечи при скорости нагрева 10 °С/мин и времени до достижения полного участка кривой нагрева 2 ч, а затем быстро охлаждали на воздухе и далее были подвергнуты гидратации (соотношение вода/связка 0,5) в течение 6, 12, 24, 72 и 168 ч. Гидратация была прекращена с помощью ацетона.

Для определения природы полученных цементных составляющих и их химической активности, степени гидратации и природы полученных гидратов использовали рентгеновский дифрактометр XRD 6000 (Shimadzu) с $Cu K_\alpha$ -излучением в диапазоне $2\theta = 10 \div 50$ град. С применением внешних стандартов по монофазным соединениям были определены составляющие глиноземистых клинкеров и их фазовый состав. Расчет количества импульсов дифракционных линий максимальной интенсивности безводных компонентов и их восстановления при гидратации определяли степень гидратации (соответствующие безводные образцы использовали при этом в качестве сравнительных).

Природу гидратов, полученных в течение первых 7 сут гидратации, исследовали в соответствии с изученными цементными составляющими. Были определены также физические и связующие характеристики (механическая прочность, плотность и сроки схватывания) бетонов из 15 % цемента и 85 % заполнителя (табулярный глинозем). Замеры осуществляли в воздухе на образцах-кубах, полученных из этих упрочненных бетонов в течение 3, 7 и 28 сут. Срок схватывания определяли на стандартном по консистенции тесте с помощью иглы Вика.

* Видимо, по классификации химических реактивов, принятой в России, это ч. д. а — «чистый для анализа». — Примеч. переводчика.

Таблица 1. Составы синтезированных цементов

Компонент	Состав, %								
	оксидный			исходный			минеральный		
	BaO	CaO	Al_2O_3	$BaCO_3$	$CaCO_3$	Al_2O_3	CA_2	C_2BA_4	ss_{CA-BA}
CA_2	—	21,53	78,47	—	32,90	67,10	100	—	—
C_2BA_4	22,76	16,16	60,60	24,48	24,85	50,67	—	100	—
ss_{CA-BA}	10,85	29,05	60,10	11,10	41,18	47,73	—	—	100
50 % CA_2 , 50 % C_2BA_4	16,40	18,00	65,60	17,76	27,05	55,18	27,98	72,01	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм образования минеральных составляющих глиноземистых цементов системы $BaO-CaO-Al_2O_3$

Природа полученных составляющих и их количество в синтезированной связке зависят, во-первых, от состава сырой смеси и условий термообработки [17, 18].

Оксидный и исходный составы а также расчетный минеральный состав (при равновесии) приведены в табл. 1. Кристаллические фазы, обнаруженные с помощью рентгеновской дифракции, показаны на рис. 2, 3. Количества импульсов дифракционных линий максимальной интенсивности цементов из соединений C_2BA_4 , $CA_2-C_2BA_4$ и $CA_2-C_2BA_4-ss_{CA-BA}$ приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в цементе из соединения C_2BA_4 начиная с 1200 °С образуются

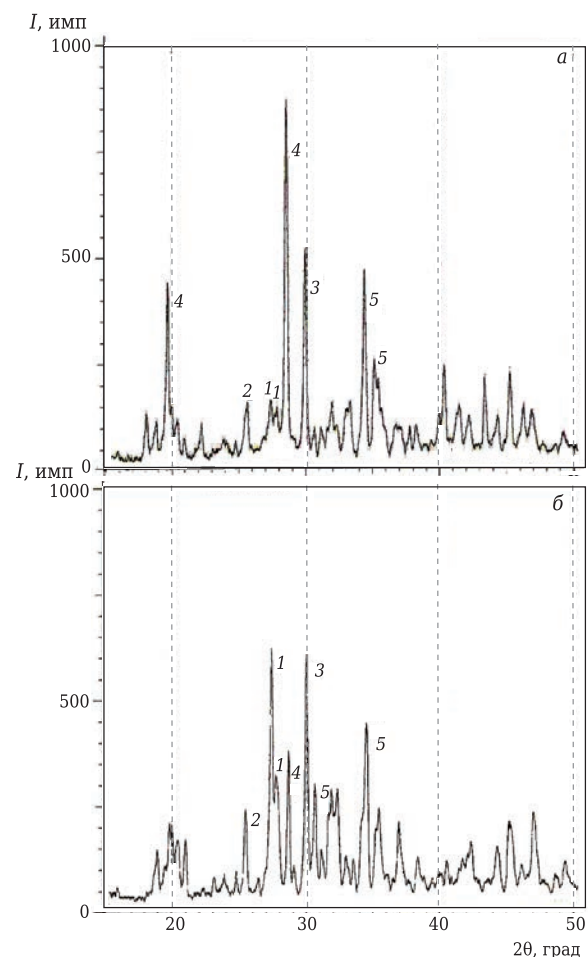


Рис. 2. Рентгенограмма образца безводного цемента составов C_2BA_4 (а) и 50 % CA_2 - 50 % C_2BA_4 (б): 1 — C_2BA_4 ; 2 — CA_2 ; 3 — CA ; 4 — BA ; 5 — $\alpha-Al_2O_3$

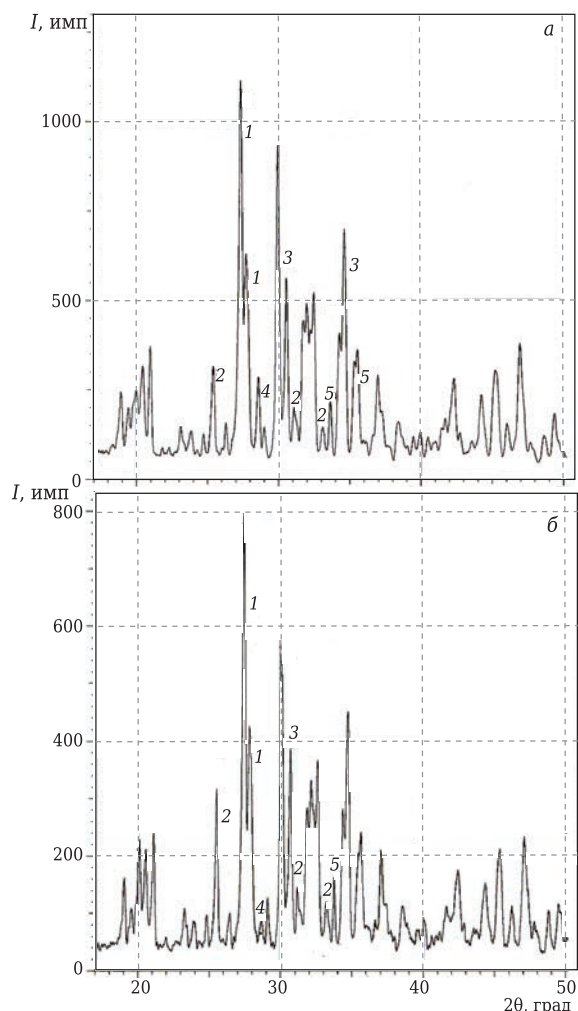


Рис. 3. Рентгенограмма образца безводного цемента составов 50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA} (а) и 40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA} (б): 1 — C_2BA_4 ; 2 — CA_2 ; 3 — SS_{CA-BA} ; 4 — BA ; 5 — $\alpha-Al_2O_3$

ВА и СА. При 1300 °С и выше наблюдается образование CA_2 и C_2BA_4 , количество которых постепенно нарастает по мере повышения температуры, как и количество соединений C_2BA_4 (ВА, СА, CA_2). Термодинамические (T, P) и кинетические параметры (t) не приводят в ходе синтеза C_2BA_4 к необратимой реак-

ции. При 1500 °С пик, соответствующий $\alpha-Al_2O_3$, исчезает.

В цементе из $CA_2-C_2BA_4$ после термообработки при 1100–1500 °С (см. табл. 2) в течение 2 ч обнаруживаются: при 1100 °С C_2BA_4 , а также ВА, СА и $\alpha-Al_2O_3$, при 1300 °С — CA_2 . Соответствующий пик интенсифицируется с ростом температуры. То же самое наблюдается с пиком C_2BA_4 , в то время как интенсивность пика $\alpha-Al_2O_3$ снижается. Замечено значительное увеличение количества импульсов линий дифракции максимальной интенсивности, соответствующих соединениям СА и ВА при 1300 °С, в то время как при 1500 °С интенсивность пиков снижается. В диапазоне 1300–1500 °С в синтезированной смеси наблюдаются дифракционные линии максимальной интенсивности у обоих алюминатных соединений СА и ВА, что указывает на возможное образование C_2BA_4 в присутствии CA_2 .

Из табл. 2 видно, что в обоих составах цемента из системы $C_2BA_4-CA_2-SS_{CA-BA}$ при 1300 °С получаются твердый раствор, два других равновесных соединения — CA_2 и C_2BA_4 , а также ВА и $\alpha-Al_2O_3$. Дифракционная линия максимальной интенсивности, соответствующая соединению C_2BA_4 , растет по мере повышения температуры до 1500 °С. Видно также, что одновременно с увеличением содержания соединения C_2BA_4 (от 40 до 50 %) при 1500 °С растет количество импульсов по дифракционному пику с максимальной интенсивностью, соответствующему этому соединению. Наблюдается большее содержание в смеси ВА, чем в смеси с 40 % C_2BA_4 . Наблюдается также снижение пика CA_2 (по мере уменьшения содержания CA_2 от 40 до 30 %). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что у составов, расположенных вблизи соединения C_2BA_4 , нет равновесия, на что указывают и другие исследователи [19–21].

Гидратация минеральных составляющих синтезированных глиноземистых цементов

Исследовали процессы гидратации и упрочнения глиноземистых соединений синтезированных цементов системы $CaO-BaO-Al_2O_3$, которые представляют большой интерес с точки зрения их связующих

Таблица 2. Минеральный состав цементов, синтезированных из соединений C_2BA_4 , $CA_2-C_2BA_4$ и $CA_2-C_2BA_4-SS_{CA-BA}$ и термообработанных при 1100–1500 °С в течение 2 ч

Состав	Температура синтеза, °С	Компонент, число импульсов						
		C_2BA_4	CA_2	SS_{BA-CA}	прочие обнаруженные компоненты			
					ВА	СА	CA_2	$\alpha-Al_2O_3$
C_2BA_4	1200	—	—	—	545	31	4	377
	1300	12	—	—	314	24	23	219
	1400	42	—	—	360	217	51	197
	1500	60	—	—	741	353	57	—
50 % CA_2 ,	1100	26	—	—	600	29	—	358
50 % C_2BA_4	1300	137	95	—	639	615	—	32
	1500	253	88	—	146	245	—	32
40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 ,	1300	191	116	89–433	22	—	—	26
20 % SS_{CA-BA}	1500	327	116	143–217	13	—	—	51
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 ,	1300	178	125	78–494	107	—	—	45
20 % SS_{CA-BA}	1500	437	102	206–365	91	—	—	60

свойств. Для исследования механизма гидратации изучали химическую активность минеральных составляющих и природу полученных гидросоединений. Получена информация о степени гидратации соединений, обнаруженных в изученных подсистемах, при исследовании методом рентгеновской дифракции. При исследовании гидратированных образцов в разные промежутки времени особое внимание было уделено полученным гидросоединениям, особенно алюминатным гидратам оксида бария.

В табл. 3 представлены кристаллические фазы, соответствующие составам C_2BA_4 , $C_2BA_4-CA_2$ и тройной подсистемы $C_2BA_4-CA_2-ss_{CA-BA}$, которые были обнаружены в ходе исследования на рентгеновском дифрактометре, а также интенсивность линий рентгеновской дифракции, характерных для этих фаз (безводных и гидратированных).

Твердые растворы ss_{CA-BA} (см. рис. 3) демонстрируют частичный изоморфизм. В их составе имеются два соединения (two limit terms): одно содержит больше СА (обозначено CA_{ss1} , см. табл. 3), а другое содержит меньше СА, но больше ВА, чем первое соединение (обозначено CA_{ss2} , см. табл. 3). Следовательно, линии рентгеновской дифракции максимальной интенсивности исследуемых твердых растворов имеют два пика, которые соответствуют этим двум соединениям (these two terms).

В табл. 4 приведена степень гидратации компонентов синтезированных цементов. В системе $CA_2-C_2BA_4$ после 24 ч гидратации ВА полностью гидра-

тировался. В течение того же промежутка времени другие компоненты имели такую же степень гидратации, за исключением СА, гидратация которого составила 34,3 %. Такое же поведение соединения СА описывает С. Мохмел (S. Mohmel) [22], который акцентирует внимание на том, что в системе $CA-CA_2$ происходит более медленная гидратация СА, чем в CA_2 . Медленную гидратацию СА можно объяснить только образованием на границе между негидратированным и гидратированным СА толстого слоя, менее проницаемого для водного раствора. Когда ВА полностью гидратируется, гидратация C_2BA_4 заканчивается. Это можно объяснить большим количеством теплоты, выделяемой в ходе гидратации ВА (ВА в присутствии воды является высоко химически активным соединением [23, 24]). Следует учитывать, что гидратация C_2BA_4 зависит от присутствия соединения ВА.

Что касается соединения C_2BA_4 , то наблюдается увеличение степени его гидратации благодаря другим активным компонентам. Подтверждается утверждение о гидратации СА в смеси с другими соединениями.

При сравнении степени гидратации СА в сочетании с другими компонентами при различных температурах ($CA_2-C_2BA_4$ и C_2BA_4) (см. табл. 4) видно, что разница в гидратационном поведении СА зависит от применяемой температуры спекания. Следовательно, при высоких температурах в составе, в котором обнаруживается СА в качестве нерав-

Таблица 3. Линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью, соответствующие связкам из соединений C_2BA_4 , $C_2BA_4-CA_2$ и $C_2BA_4-CA_2-ss_{CA-BA}$

Состав	Температура синтеза, °C	Продолжительность гидратации, ч	Число импульсов линий рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью				
			C_2BA_4	CA_2	ВА	ss_{CA-BA} ($CA_{ss1}-CA_{ss2}$)	СА
C_2BA_4	1400	0	42	51	360	–	217
		6	24	9	50	–	180
		12	8	5	22	–	171
		24	8	5	22	–	130
		72	4	0	20	–	91
		168	4	0	7	–	91
50 % CA_2 , 50 % C_2BA_4	1500	0	253	88	146	–	245
		12	98	35	16	–	209
		24	83	30	6	–	161
		72	83	28	0	–	148
		168	82	24	0	–	148
40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA}	1500	0	327	116	13	143–217	–
		3	179	77	0	79–132	–
		6	173	77	0	69–114	–
		24	173	67	0	66–94	–
		72	156	53	0	58–49	–
		168	140	53	0	50–37	–
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA}	1500	0	437	102	91	206–365	–
		6	194	51	6	77–116	–
		12	189	48	6	72–116	–
		24	164	39	3	66–116	–
		168	122	36	0	54–58	–
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA}	1300	0	178	125	107	78–394	–
		6	83	73	10	33–163	–
		24	78	73	9	33–150	–
		72	69	59	0	26–123	–
		168	68	49	0	26–123	–

Таблица 4. Степень гидратации компонентов синтезированных из соединений цемента C_2BA_4 , $C_2BA_4-CA_2$ и $C_2BA_4-CA_2-SS_{CA-BA}$

Состав синтезированной связки	Температура синтеза, °C	Число импульсов линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью	Продолжительность гидратации, ч	Степень гидратации, %, компонента синтезированного цемента				
				C_2BA_4	CA_2	BA	SS_{CA-BA} ($CA_{ss1}-CA_{ss2}$)	CA
C_2BA_4	1400	$C_2BA_4 \rightarrow 42$	6	42,9	82,35	86,1	–	17,1
		$CA_2 \rightarrow 51$	12	80,9	90,2	93,9	–	21,2
		$BA \rightarrow 360$	24	80,9	90,2	93,9	–	40,1
		$CA \rightarrow 217$	72	90,5	100,0	94,4	–	58,1
			168	90,5	100,0	98,1	–	58,1
50 % CA_2 , 50 % C_2BA_4	1500	$CA_2 \rightarrow 88$	12	61,3	60,2	89	–	14,7
		$C_2BA_4 \rightarrow 253$	24	67,2	65,9	100	–	34,3
		$CA \rightarrow 245$	72	67,2	68,2	100	–	39,6
		$BA \rightarrow 146$	168	67,6	72,2	100	–	39,6
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1300	$CA_2 \rightarrow 125$	6	53,4	41,6	90,65	57,7–58,6	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 178$	24	56,2	42,4	91,6	59,0–61,9	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 78-394$	72	61,2	52,8	100,0	66,7–68,7	–
		$BA \rightarrow 107$	168	61,8	60,8	100,0	66,7–68,7	–
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1500	$CA_2 \rightarrow 102$	6	55,6	50,0	93,4	62,6–68,2	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 437$	24	56,8	52,9	93,4	65,0–68,2	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 206-365$	72	62,5	61,8	96,7	68,0–68,2	–
		$BA \rightarrow 91$	168	72,1	64,7	100,0	73,8–84,1	–
40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1500	$CA_2 \rightarrow 116$	3	45,3	33,6	100	44,8–39,2	–
		$C_2BA_4 \rightarrow 327$	6	47,1	34,5	100	51,7–47,5	–
		$CA_{ss1}-CA_{ss2} \rightarrow 143-217$	24	47,1	42,2	100	53,8–56,7	–
		$BA \rightarrow 13$	72	52,3	53,3	100	59,4–77,4	–
			168	57,2	55,2	100	65,0–82,9	–

новесного продукта из-за механизма образования C_2BA_4 ($CA_2 + CA + BA \rightleftharpoons C_2BA_4$), он может быть более уплотненным, чем CA_2 . То есть химическая активность СА меньше, чем у CA_2 .

В течение 3 сут наблюдается постоянное увеличение степени гидратации всех компонентов состава 50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA} , термообработанного при 1300 °C, причем ВА полностью гидратируется. По истечении этого промежутка времени степень гидратации C_2BA_4 и соединений SS_{CA-BA} не меняется. Таким образом, можно утверждать, что гидратация зависит от присутствия в системе ВА и выделенной в ходе гидратации теплоты [23, 24]. Даже через 7 сут наблюдается повышенный уровень гидратации CA_2 , что не зависит от других соединений системы. Даже по истечении 6 ч и даже после 24 ч степень гидратации CA_2 заметно ниже, чем у остальных компонентов синтезированной связки. В том же самом составе, термообработан-

ном при 1500 °C, наблюдается высокая степень гидратации всех соединений при более короткой продолжительности гидратации (6 ч). Это следствие теплоты гидратации, генерируемой соединением ВА, степень гидратации которого составляет 93,4 %. При полной гидратации ВА остальные компоненты гидратируются медленно, особенно CA_2 .

В составе 40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA} , термообработанном при 1500 °C (см. табл. 4), гидратация C_2BA_4 , SS_{CA-BA} и CA_2 сначала зависит от присутствия ВА, но в меньшей степени, так как его количество меньше, чем в составе 50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA} . Во всех соединениях, содержащих SS_{CA-BA} , степень гидратации C_2BA_4 и CA_2 почти одинакова — от коротких промежутков времени до 1 сут.

Экспериментальные данные, полученные с помощью метода рентгеновской дифракции по вопросу получения гидроалюминатов бария, представлены в табл. 5. Через 7 сут гидратации

Таблица 5. Обнаруженные гидроалюминаты оксида бария после гидратации исследуемых составов цемента

Состав	Температура синтеза, °C	Число импульсов линии рентгеновской дифракции с максимальной интенсивностью		
		BAH_4	$\alpha-Ba(OH)_2$	B_2AH_5
C_2BA_4	1400	24	12	13
50 % CA_2 , 50 % C_2BA_4	1500	41	4	12
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1300	61	6	9
50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1500	66	5	8
40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % SS_{CA-BA}	1500	60	11	14

основным гидратированным кристаллическим соединением стало соединение BAH_4 . Его характерные отличия: возможная трансформация менее основных гидроалюминатов в более основные гидроалюминаты в результате присутствия $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и образования B_2AH_5 . На это указывают и другие исследователи [25].

Взаимосвязь между составами исследованных цементов и свойствами полученных бетонов

Исходя из полученных составов цементов можно прогнозировать их связующие свойства в зависимости от условий их синтеза, а также механизма реакций гидратации [26]. Особое внимание при исследовании было уделено физико-механическим свойствам бетонов, изготовленных из этих цементов.

Характеристики бетонов, изготовленных из 15 % цемента и 85 % заполнителя, приведены в табл. 6, отношение вода / цемент составляет 0,5. Химический состав заполнителя, мас. %: Al_2O_3 99,50, SiO_2 0,04, Fe_2O_3 0,02, Na_2O 0,30, CaO 0,05. Зерновой состав заполнителя, мас. %: фракции мельче 0,212 12, 0,212–0,60 13, 0,60–0,85 3, 0,85–1,68 24, 1,68–3,35 48.

Из табл. 6 видно, что оба состава цемента (из C_2BA_4 , термообработанного при 1400 °С в течение 2 ч, и из 50 % CA_2 – 50 % C_2BA_4 , термообработанного при 1500 °С в течение 2 ч) обладают почти одинаковыми показателями плотности и механической прочности. Хотя эти составы различаются компонентами, полученные после термообработки, одинаковы; разница только в их количестве (см. табл. 3). Через 7 и 28 сут у состава C_2BA_4 наблюдался немного более высокий предел прочности при сжатии, чем у состава 50 % CA_2 – 50 % C_2BA_4 (см. табл. 3 и 6). Неравновесная термообработка первого состава цемента (в течение 2 ч при 1400 °С) позволяет получить химически активные соединения в ущерб менее химически активному соединению C_2BA_4 . Во втором составе благодаря термообработке возможно образование большого количества C_2BA_4 при высокой температуре (1500 °С).

Из табл. 6 видно, что в составах C_2BA_4 – CA_2 – $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ не наблюдается существенных различий между кажущейся плотностью отвердевших в течение 7 сут бетонных образцов и синтезированных составов, термообработанных при такой же температуре (1500 °С, составы 4 и 5). Выделен состав 3, термообработанный при 1300 °С, с более высокой плотностью, чем у состава, синтезированного при 1500 °С.

В составах 3 и 4 важную роль в формировании свойств связки играет температура синтеза, так как она заметно влияет на минеральный состав цемента. Так, при повышении температуры синтеза от 1300 до 1500 °С расход соединений CA_2 и BA при реакции образования C_2BA_4 положительно влияет на свойства связки. Количество соеди-

Таблица 6. Физические и связующие характеристики бетонов, полученных с использованием исследуемых цементов

Номер состава	Состав (температура синтеза, °С)	Минеральные составляющие	Первоначальный срок схватывания	Окончательный срок схватывания	Срок схватывания	Предел прочности при сжатии, МПа, через			Кажущаяся плотность, кг/м³
						3 сут	7 сут	28 сут	
1	C_2BA_4 (1400)	C_2BA_4 , CA_2 , BA , CA	48 мин	5 ч 28 мин	4 ч 40 мин	6,13	8,3	11,3	2462
2	50 % CA_2 , 50 % C_2BA_4 (1500)	CA_2 , C_2BA_4 , BA , CA	1 ч 5 мин	3 ч 15 мин	2 ч 10 мин	6,24	7,7	10,8	2143
3	50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1300)	CA_2 , C_2BA_4 , BA , CA_{ss1} , CA_{ss2}	1 ч 22 мин	8 ч 22 мин	7 ч	7,2	10,9	14,3	2500
4	50 % C_2BA_4 , 30 % CA_2 , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1500)	CA_2 , C_2BA_4 , BA , CA_{ss1} , CA_{ss2}	2 ч	8 ч 30 мин	6 ч 30 мин	11,04	18,44	20,1	2463
5	40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % $\text{SS}_{\text{CA-BA}}$ (1500)	CA_2 , C_2BA_4 , BA , CA_{ss1} , CA_{ss2}	37 мин	1 ч	23 мин	12,7	20,1	23,8	2472

нений CA_2 и BA в составе 3 (1300 °C) больше, чем в составе 4 (1500 °C, см. табл. 3). Вероятно, это объясняется более высокой химической активностью этих соединений (см. табл. 4). Соединение BA почти полностью гидратируется всего лишь через 6 ч хранения. У соединения CA_2 через 6 ч наблюдается степень гидратации 53,4 %. Эти соединения вызывают в системе напряжения в результате выделения теплоты гидратации.

Если в тех же системах поддерживать постоянную температуру и менять только состав (40 % C_2BA_4 , 40 % CA_2 , 20 % ss_{CA-BA}), можно получить более высокие показатели механической прочности. Следует отметить, что механическая прочность составов 3–5 возрастает по мере уменьшения количества BA (см. табл. 3, 4 и 6). В составах 1 и 2 не наблюдается различий в сроке схватывания при повышении температуры синтеза, что наблюдается у состава 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

Библиографический список

1. **Bensted, J.** / Zement-Kalk-Gips. — 1993. — Vol. 46, № 9. — P. 560–566.
2. **Buttler F. G., Taylor H. F. W.** / J. Chem. Soc. — 1958. — P. 2103–2110.
3. **Scrivener K. L., Taylor H. F. W.** Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement. In Calcium Aluminate Cements (Mangabhai RJ (ed.)), Chapman and Hall, London, UK, 1990. — P. 41–51.
4. **Guirado F., Galí S., Chinchón J. S.** / Cem. & Concr. Res. — 1998. — Vol. 28. — P. 381–390.
5. **Perez M., Vazquez T., Trivino F.** / Cem & Concr. Res. — 1983. — Vol. 13. — P. 759–770.
6. **Klaus S. R., Neubauer J., Goetz-Neunhoffer F.** / Cem. & Concr. Res. — 2013. — Vol. 43. — P. 62–69.
7. **Teoreanu I.** Fundamentals of inorganic binder technology (in Romanian) (Ed. Didactica si Pedagogica RA, Bucharest), 1993.
8. **Segal E., Fătu D.** Introduction to the non-isothermal kinetics (Academiei Publishing House, Bucharest), 1983.
9. **Teoreanu I., Ciocea N.** Binders, masses and concrete refractory (in Romanian) (Ed. Tehnica, Bucharest), 1977.
10. **Amareanu M.** Hydration and hardening of some untraditional aluminous binders. Kinetic studies (PhD Thesis, University POLITEHNICA of Bucharest), 2006.
11. **Smith A., Chotard T., Gimet-Breart N., Fargeot D.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 12. — P. 1947–1958.
12. **Tsakiridis P. E., Samouhos M., Peppas A., Katsiotis N. S., Velissariou D., Katsiotis M. S., Beazi M.** / Constr. and Build Materials. 2016. — Vol. 126. — P. 673–681.
13. **Soro J., Smith A., Gault C.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 2/3. — P. 1469–1474.
14. **Chotard T., Rotureau D., Smith A.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 16. — P. 3523–3531.
15. **El Hafiane Y., Smith A., Chartier T., Abouliatim Y., Nibou L., Bonnet J. P.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 10. — P. 2103–2111.
16. **El Hafiane Y., Smith A., Bonnet J. P., Tanouti B.** / J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 1143–1147.
17. **Guirado F., Galí S., Chinchón S.** / Cem. & Concr. Res. — 2000. — Vol. 30, № 7. — P. 1023–1029.
18. **Ufimtsev V. M., Gulyaev A., Kamenskikh V. A.** / Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 35–38.
19. **Collepari M., Monosi S., Piccioli P.** / Cem. & Concr. Res. — 1995. — Vol. 25, № 5. — P. 961–968.
20. **Le-Bihan T., Georgin J. F., Michel M., Ambroise J., Morestin F.** / Cem. & Concr. Res. — 2012. — Vol. 42, № 8. — P. 1055–1065.
21. **Ciocea N.** Refractory cements (PhD thesis, Polytechnic Institute of Bucharest), 1976.
22. **Mohmel S., Geßner W., Muller D.** The behaviour of CA/CA_2 cements during hydration and thermal treatment, paper presented at UNITECR 97, New Orleans, Louisiana USA, 1997.
23. **Teoreanu I., Folea A., Amareanu M.** / Rev. Materiale de constructii. — 1998. — № 1. — P. 47–51.
24. **Teoreanu I., Amareanu M., Folea A.** Kinetics approaches to the hidration of highly refractory calcium barium cements, paper presented at The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton Conference Centre, UK, 1999.
25. **Carlson E. T., Berman H. A.** / J. Res. Nat. Bureau of Standard. — 1960. — Vol. 64, № 4. — P. 333–341.
26. **Kırca Ö., Özgür Y. I., Tokyay M.** / Cement & Concrete Composites. — 2013. — Vol. 35. — P. 163–170. ■

Получено 14.12.17

© М. Амареану, Л. Мелита, 2018 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

Аунг Хтут Тху (✉), к. т. н. А. И. Захаров

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

УДК 661:621.742.48

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ ДЛЯ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

Получен раствор силиката натрия (жидкого стекла), используемого в качестве неорганической связки холоднотвердеющих смесей огнеупорных форм для литья металлов. Источником оксида кремния служили отходы получения риса — рисовая шелуха. Рассмотрено несколько способов синтеза жидкого стекла, и приведены их характеристики.

Ключевые слова: жидкое стекло, холоднотвердеющие смеси, неорганическая связка.

ВВЕДЕНИЕ

Холоднотвердеющие смеси широко применяются в производстве форм для литья металлов. Основой для них служит крупнозернистый наполнитель (кварцевый, оливковый песок, нефелин и др.), связанный неорганической связкой. Несмотря на разработки связок на основе полимеров (эпоксидных, полиэфирных и других смол) для формования большинства изделий применяют растворы жидких натриевых стекол [1–4]. Жидким стеклом называют водные растворы оксида натрия (Na_2SiO_3), имеющие различные соотношения SiO_2 и Na_2O . Различные пропорции между оксидами кремния и натрия, а также концентрации твердого вещества в растворе приводят к получению жидких стекол с различными свойствами, которые имеют промышленное применение от герметика до компонента огнеупоров [5, 6].

Жидкое натриевое стекло представляет собой густую жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей. Многие направления использования жидкого стекла связаны с его способностью самопроизвольно затвердевать и образовывать искусственный силикатный камень. Уникальным свойством жидкого стекла является его высокая адгезия к подложкам различной химической природы. Жидкое стекло используют в качестве связки для склеивания различных материалов, покрытий и производства композиционных материалов различного назначения [7, 8]. В настоящее время основным источником сырья для водорастворимых силикатов являются минеральные

формы кремнезема (кварц, кварцевый песок), который плавят с содой или сульфатом натрия и углем.

Процесс производства силиката натрия в целом состоит из следующих этапов:

1) кальцинирование смеси карбоната натрия (Na_2CO_3) и природного кварцевого песка (SiO_2) в соответствующих печах при 1200–1400 °С при протекании реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 \rightarrow n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (где n может быть дробным числом);

2) растворение в воде «твердого стекла», полученного на предыдущем шаге, в реакторе при высоком давлении и температуре;

3) фильтрация в зависимости от желаемой чистоты с получением раствора силиката натрия, или «жидкого стекла», который является прозрачным и слегка вязким;

4) испарение воды из силикатного раствора для производства твердого силиката натрия при необходимости;

5) дополнительная стадия — процесс, основанный на реакции кремнезема с водным гидроксидом натрия в растворителях при высоких давлении и температуре [8, 9].

Ключевым параметром, определяющим свойства растворимых силикатных растворов, является модуль жидкого стекла — молярное соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$. Типичный диапазон коэффициентов составляет от 1,6 до 3,2.

Процесс синтеза жидкого стекла дорогостоящий из-за потребления энергии от сжигания топлива для достижения высоких температур кальцинирования, а также из-за загрязнения воздуха выбросами, такими как пыль, азот и оксиды серы. Существует также способ, основанный на реакции кремнезема с водным раствором гидроксида натрия в автоклаве при высоких давлении и температуре, без проведения каль-



Аунг Хтут Тху
E-mail: aunghtutthu1991@gmail.com

цинирования [10–12]. Одним из возможных вариантов получения жидкого стекла может быть его синтез с применением отходов получения риса — рисовой шелухи. Синтез жидкого стекла с использованием в качестве источника высокодисперсного кремнезема, получаемого переработкой рисовой шелухи, может быть легче и дешевле, чем описанные выше способы.

Целью работы являлось получение раствора силиката натрия (жидкого стекла) из рисовой шелухи несколькими способами, сравнение характеристик полученного продукта и выбор оптимального способа синтеза.

Рисовые растения поглощают кремнезем в виде растворимой кремнекислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая проникает в корень риса из окружающей почвы. Механизм поглощения и переноса кремния в растении, в результате которого образуется целлюлозно-кремнеземистая композитная мембрана, изучен мало [13–16]. Содержание кремнезема в рисовой шелухе зависит от климата, состава почвы и сорта риса. Вещественный состав рисовой шелухи представлен целлюлозой (примерно 50 %), лигнином (25–30 %) и кремнеземом (15–20 %). Из всего растительного сырья рисовая шелуха наиболее подходит для извлечения кремнезема из-за его высокого содержания в золе (92–97 %). Белый аморфный кремнезем производят путем сжигания этого сырья при низкой температуре. Основные примеси кремнезема, полученного из золы рисовой шелухи, содержащие ионы Na, K и Ca и ряд других, могут быть удалены кислотной обработкой [18, 19].

Известны способы получения водорастворимых силикатов из рисовой шелухи, в которых шелуху или ее золу пропитывают 10–12 % или 1 н. щелочным раствором КОН или NaOH

и нагревают в воздушной среде при 90–150 °С и выше в течение 60–120 мин. Затем остаток шелухи риса прессуют и промывают водой [20, 21]. В некоторых способах для получения раствора силиката натрия рисовую шелуху одновременно погружают в емкость с раствором NaOH различной концентрации. После нагрева при 100–200 °С в течение 1–8 ч удаляют остатки углерода с помощью фильтровальной бумаги для получения раствора, соответствующего жидкому стеклу с нормируемыми показателями, осадок прессуют и промывают водой [22]. В статье [23] описан способ, в котором рисовую шелуху или ее золу обрабатывают раствором 1 н. гидроксида натрия для извлечения кремнезема. Содержание кремнезема в сырье после обработки определяют гравиметрическим методом.

Общим недостатком методов получения водорастворимых силикатов непосредственно из рисовой шелухи является образование, как правило, цветных растворов, в то время как для многих применений необходимы бесцветные [24, 25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовую шелуху промывали большим количеством водопроводной воды и затем дистиллированной. После сушки для уменьшения количества примесей до незначительных уровней рисовую шелуху обрабатывают соляной кислотой. В результате этого процесса возрастают выход кремнезема в золе рисовой шелухи и его чистота, количество остаточного углерода в золе уменьшается до менее 1 %. На рис. 1 показана общая схема получения жидкого стекла из рисовой шелухи, в том числе из диоксида кремния, полученного термической обработкой рисовой шелухи.

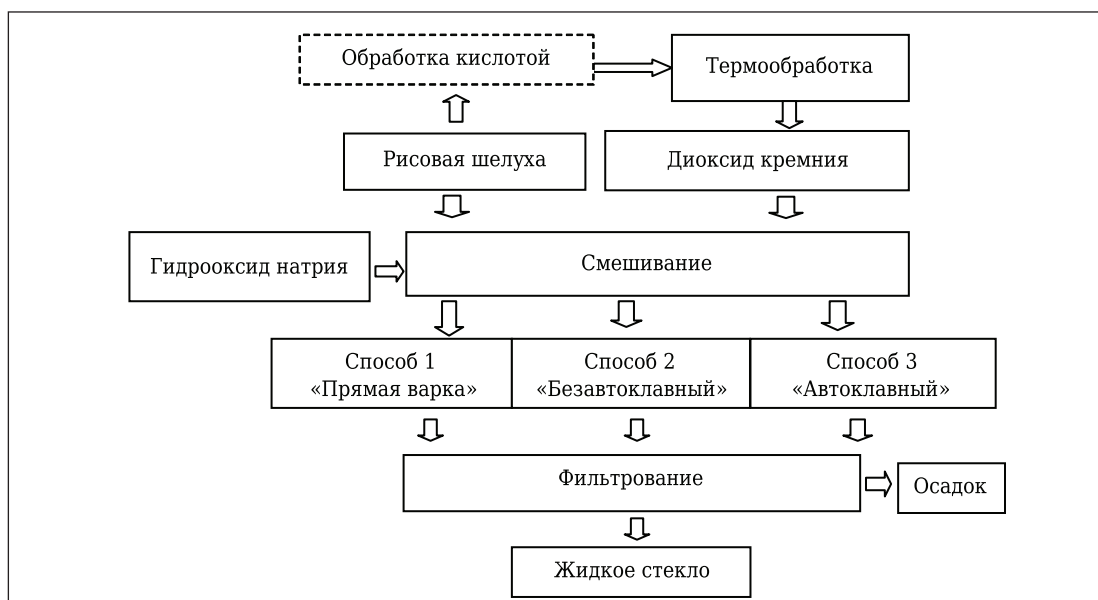


Рис. 1. Схема получения жидкого стекла из рисовой шелухи (пунктиром показана необязательная стадия)

Таблица 1. Сравнение потерь массы рисовой шелухи, обработанной в различных условиях

Условия	Интервал температур, °С	Потери массы, %
ДТА–ТГ, открытый тигель	50–150	5
	150–250	–
	250–400	60
	400–750	18 (17)
ДСК–ТГ, тигель с крышкой, аргон	50–150	5
	150–230	–
	230–350	43
	350–1000	30 (22)

* В скобках указан остаток массы, %.

В качестве исходного сырья в работе была использована шелуха риса из Вьетнама. Часть материала для удаления примесей подвергли кислотной обработке. Для получения диоксида кремния рисовую шелуху подвергли сжиганию в печи электросопротивления с нагревателями из металлических сплавов при 600–800 °С. Выдержка при максимальной температуре составляла 4–6 ч. Зола, образовавшаяся в результате горения, составляла 17–20 % от исходной массы.

Для определения температуры полного сгорания рисовой шелухи проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием приборов марки QD-1500 (Paulik-Paulik-Erdey) в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и QD-1500 DSC (Netzsch) в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин соответственно (табл. 1). ДТА проводили в открытом тигле, ДСК — в закрытом в атмосфере аргона. Температурные диапазоны экзотермических эффектов и потерь массы значительно отличаются, что указывает на необходимость обеспечения доступа воздуха к образцу для получения кремнезема без остаточного содержания углерода.

Полученную золу рисовой шелухи изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии совмещенной с элементным анализом на микроскопе JSM 6510LV JEOL (рис. 2).

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа золы рисовой шелухи, полученной в результате термообработки при 600 °С с выдержкой при максимальной температуре 4 ч.

Далее исходную шелуху и полученную из нее золу использовали для получения жидкого стекла несколькими способами (см. рис. 1): автоклавным, безавтоклавным и прямой варкой в растворе гидроксида натрия.

Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи автоклавным способом

Реакцию между кремнеземом и гидроксидом натрия для получения жидкого стекла проводили в двух типах систем: открытой и закрытой.

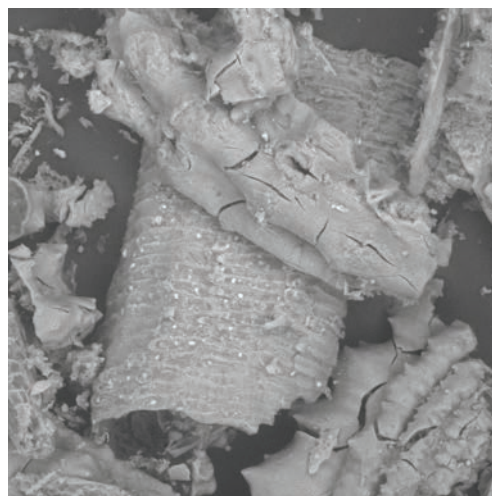


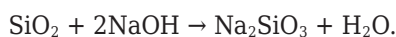
Рис. 2. Частицы золы рисовой шелухи. ×550

Таблица 2. Химический состав золы рисовой шелухи

Элемент	Содержание, %	
	атомных	массовых
C	11,32	8,31
O	63,18	56,03
Mg	0,12	0,07
Mn	0,04	0,02
Fe	0,05	0,03
Al	0,17	0,11
Si	23,65	34,33
S	0,05	0,04
K	1,19	0,88
Ca	0,23	0,16
Сумма	100,00	99,98

В закрытой системе (автоклавный метод) сырье помещали внутрь автоклава из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием внутри при давлении до 8 бар и температуре 100–200 °С. Использовали золу рисовой шелухи, не подвергнутую кислотной обработке. По данным [22, 24], при таком способе синтеза остаток углерода в золе 2–8 % играет роль восстановителя для мультивалентных ионов, что приводит к обесцвечиванию растворов силикатов.

Синтез силиката натрия проводили из смеси золы и водного гидроксида натрия в различных пропорциях для достижения значения модуля кремнезема от 2 до 3,5. Синтез проводили в автоклаве при 170–200 °С и давлении 7,5–8,0 бар в течение 4–8 ч. Синтез протекал по следующей реакции:



После охлаждения автоклава полученный раствор подвергали фильтрации.

Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи безавтоклавным способом

В открытой системе (безавтоклавный метод) реакцию проводили при атмосферном давлении. Для получения высококачественного аморфно-

Таблица 3. Характеристики образцов жидкого стекла, полученных разными способами, и их сравнение с нормативными характеристиками [26]

Показатель	Характеристики жидкого стекла по ГОСТ 13078-81	Результаты синтеза		
		автоклавный способ	безавтоклавный способ	«прямая варка» рисовой шелухи
Внешний вид	Желтая на серо-желтая густая прозрачная жидкость	Серый прозрачный	Прозрачный	Красно-серый
Массовая доля оксида натрия, %	13,5–9,5	13–9,8	13–10	12–10
Массовая доля кремнезема, %	29,5–33,6	28–33,5	26–35	24–30
Плотность, г/см ³	1,26–1,45	1,25–1,45	1,27–1,46	1,07–1,25
Силикатный модуль	2,0–3,5	2,0–3,5	2,0–3,5	Более 1,5

Таблица 4. Параметры синтеза и характеристики жидких стекол, полученных из золы рисовой шелухи

Способ синтеза	Содержание, %, в пересчете на			Параметры синтеза			Выход жидкого стекла, %	Нерастворимый остаток, %
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	температура, °C	давление, бар	время, ч		
Автоклав	30	10–15	60–70	170–200	7,0–8,5	5–8	80–97	3,1–12,6
Безавтоклав	30	10–16	62–72	90–100	–	1,0–1,5	78–94	5,5–13,1

го диоксида кремния из рисовой шелухи проводили предварительную термообработку при 600 °C. Далее порошок гидроксида натрия растворяли в дистиллированной воде и затем медленно добавляли золу. Для получения раствора силиката натрия с модулем 3,0 использовали 30 частей кремнезема золы, 20 частей сухого гидроксида натрия и 50 частей дистиллированной воды. Смесь кипятили в течение 30–60 мин при непрерывном перемешивании. Затем раствор охлаждали и фильтровали.

Получение жидкого стекла прямой варкой рисовой шелухи

Синтез силиката натрия прямой варкой рисовой шелухи осуществляли следующим образом: рисовую шелуху промывали дистиллированной водой и сушили при 150 °C в течение 30 мин, далее обрабатывали 1 н. раствором соляной кислоты при 100 °C в течение 60 мин, затем снова промывали горячей дистиллированной водой и сушили. Высушенные образцы погружали в колбу с 12 % раствором NaOH, перемешивали при 90–100 °C в течение 60–90 мин. После охлаждения раствор фильтровали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были созданы условия для производства жидкого стекла из рисовой шелухи (и ее золы) с

использованием автоклавного метода и безавтоклавного метода, соответствующие используемому в промышленности. В табл. 3 приведены некоторые характеристики полученных разными способами стекол.

Способом прямой варки не удалось получить высокомолекулярное стекло, отмечалась небольшая плотность раствора. Выпаривание раствора для повышения характеристик полученного продукта не проводили ввиду его нерациональности. Кроме того, этим способом невозможно получить бесцветные растворы силикатов, поэтому для уточнения области его применения необходимо провести дополнительные эксперименты.

В табл. 4 приведены параметры синтеза и сравнительные характеристики жидких стекол, полученных с применением золы в автоклаве и без него. Эти способы характеризуются высоким выходом продукта и уверенным достижением его нормативных показателей. В зависимости от параметров синтеза количество образуемого нерастворимого осадка значительно колеблется.

Сравнение различных способов синтеза жидкого стекла из рисовой шелухи показало, что наиболее рациональным способом синтеза является безавтоклавный, позволяющий за короткое время получить продукт, который может быть использован для изготовления холоднотвердеющих смесей.

Библиографический список

1. **Дружевский, М. А.** Опыт применения оливинового песка в качестве наполнителя для облицовочных смесей / М. А. Дружевский, Ю. Д. Константинов, И. И. Матюшев [и др.] // Литейное производство. — 2013. — № 3. — С. 5–8.
2. **Щетинин, А. А.** Преимущества и перспективы применения холоднотвердеющих смесей при изготовлении ответственных и высоконагруженных отливок для авиационной промышленности / А. А. Щетинин, В. А. Ам-

- мер // Вестник Воронежского государственного технического университета. — 2011. — Т. 7, № 112. — С. 68–70.
3. **Илларионов, И. Е.** Жидкостеклянные смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом / И. Е. Илларионов, Н. В. Петрова // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева. — № 2 (87). — С. 208–212.
4. **Нефёдов, К. Е.** Разработка и исследование рецептур жидкостеклянных формовочных и стержневых

- смесей с микродобавками ультрадисперсного пироуглерода (УДП) / К. Е. Нефёдов : автореф. канд. техн. наук 05.16.04. — Барнаул, 2004. — С. 5–11.
5. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло (получение, свойства и применение) / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. — М. : Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. — С. 183–219.
6. **Zemnukhova L. A.** Study by X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk and the products of its processing / L. A. Zemnuhova, Y. M. Nikolenko // Russian Journal of General Chemistry. — 2011. — Vol. 81, № 4. — С. 694–700.
7. **Chen, X. G.** Thermal destruction of rice hull in air and nitrogen / X. G. Chen, P. P. Zhang, L. Zhang // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 104, № 3. — С. 1055–1062.
8. **Greenwood, Norman N.** Chemistry of the Elements ; 2nd edition / Norman N. Greenwood, A. Earnshaw. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997. — P. 328–366.
9. **Iler, Ralph K.** The Chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / Ralph K. Iler. — New York : John Wiley & Sons, 1978. — P. 117–164.
10. **Patent MY-136715-A, Malaysia.** Production of silica from biogenic material / Adam K. H., Fua H. A., 2008.
11. **Bryant, R.** Genetic variation and association mapping of silica concentration in rice hulls using a germplasm collection / R. Bryant, A. Proctor, M. Hawkrige [et al.] // Genetica. — 2011. — Vol. 139, № 11/12. — P. 1383–1398.
12. **Park, B. D.** Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques / B. D. Park, S. G. Wi, K. H. Lee [et al.] // Biomass & Bioenergy. — 2003. — Vol. 25, № 3. — P. 319–327.
13. **Edson, L. F.** Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate / L. F. Edson, E. Gratieri, L. H. de Oliveira, S. L. Jahn // Materials Research. — 2006. — Vol. 9, № 3. — P. 335–338.
14. **Mohamed, M.** Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization / M. Mohamed, I. A. Mkhallida, M. A. Barakat // Arabian Journal of Chemistry. — 2015. — Vol. 8, № 1. — P. 48–53.
15. **Холомейдик, А. Н.** Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса / А. Н. Холомейдик : дис. ... канд хим. наук : 02.00.01. — Владивосток, 2016. — С. 24–28.
16. **Feg-Wen, C.** Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange / C. Feg-Wen, Hsien-Chang Yang, L. Selva Roselin, Wen-Yao Kuo // Applied Catalysis A: General. — 2006. — Vol. 304, № 10. — P. 30–39.
17. **Pat. 3511601, US.** Process for densifying rice hulls / Bieler Barrie H. ; опубл. 12.05.70.
18. **Pat. 6638354, US.** Precipitated silicas, silica gels with and free of deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes / Stephens Douglas K., Wellen Clyde W., Smith Jeffrey B., Kubiak Kenneth F. ; заявл. 30.01.02 ; опубл. 29.05.03.
19. **Geetha, D.** Preparation and characterization of silica material from rice husk ash — an economically viable method / D. Geetha, A. Ananthi, P. S. Ramesh // Chemistry and Materials Research. — 2016. — Vol. 8, № 6. — P. 1–5.
20. **Chandrasekhar, S.** Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada // Chem. Inform. — 2004. — Vol. 35, № 6. — P. 40–43.
21. **Alcala, M. D.** Preparation of silica from rice husk / M. D. Alcala, C. Real, J. M. Criado // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 8. — P. 2012–2016.
22. **Suraporniboon, P.** Genetics of silicon content in upland rice under drought condition / P. Suraporniboon, S. Julsrigival, C. Senthong, D. Karladee // SABRAO Journal of Breeding and Genetics. — 2008. — Vol. 40, № 1. — P. 27–35.
23. **Пат. 2106304, Российская Федерация.** Способ получения водорастворимых силикатов из золы рисовой шелухи / Земнухова Л. А., Добржанский В. Г., Сергиенко В. И. ; заявл. 23.09.96 ; опубл. 10.03.98.
24. **Pat. 5000933, US.** Process for hydrothermal production of sodium silicate solutions / Novotny R., Hoff A., Schuertz J. — № 07472980 ; заявл. 31.01.90 ; опубл. 19.03.91.
25. **Пат. 2132817, Российская Федерация.** Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом / Ю. В. Пасечников, В. А. Лотов, В. И. Верещагин. — № 98104515/25 ; заявл. 17.02.98 ; опубл. 10.07.99.
26. **ГОСТ 13078–81.** Стекло натриево. Технические условия <http://www.gosthelp.ru/text/gost1307881steklonatrievo.html> ■

Получено 08.12.17

© Аунг Хтут Тху, А. И. Захаров, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОΡФНЫМ 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/>

К. т. н. **В. П. Тарасовский**^{1,2} (✉), д. т. н. **А. Д. Шляпин**¹, к. т. н. **А. Ю. Омаров**¹,
к. т. н. **А. А. Васин**¹, **В. В. Рыбальченко**¹, **О. Л. Сидорцова**¹

¹ ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
(Московский Политех), Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 669.715.018.8-492.2

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ХИМИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВО-МОЛИБДЕНОВОГО СПЛАВА

Обсуждены особенности микроструктуры и фазового состава порошков, полученных химическим диспергированием алюминиево-молибденового сплава с 10 мас. % молибдена в растворе едкого натра, после термообработки при 1250 °С в течение 90 мин. Сделан вывод о том, что термообработка приводит к значительным фазовым и структурным превращениям порошка и является необходимым этапом его обработки перед спеканием.

Ключевые слова: алюминиево-молибденовый сплав (сплав Al–Mo), химическое диспергирование, наноразмерные легированные порошки, гиббсит, молибдат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение уровня свойств керамических материалов и создание новых видов керамики невозможно без улучшения качества исходных порошков. Разработка новых технологических решений и принципов выбора добавок способствует созданию керамических материалов, обладающих улучшенными физико-техническими характеристиками, и позволяет придать им ряд специальных уникальных свойств. В этой связи большой интерес представляют материалы на основе порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевых сплавов в растворе едкого натра. Этот метод, разработанный в Московском государственном индустриальном университете (ныне — Московский политехнический университет, или Московский Политех) [1–5], позволяет без значительных затрат получать исходное сырье с наночастицами и проводить его легирование [6, 7].

Цель настоящего исследования — создание возможности максимального использования в промышленности уникальных свойств керамики на основе Al₂O₃ путем разработки принципиально новой технологически простой и энергосберегающей схемы получения исходного сырья — легированных нанопорошков, а также принципов управления их дисперсностью и формой частиц. Описано получение нанопорошков Al₂O₃ мето-

дом химического диспергирования алюминиево-молибденового сплава (сплава Al–Mo) в растворе едкого натра и изучены свойства порошков после термообработки. Полученные результаты могут быть положены в основу уточнения технологических параметров крупномасштабного производства данного вида сырья для создания уникальной керамики специального назначения.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ СПЛАВА Al–Mo И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА (РФА)

Химическое диспергирование сплава Al–Mo осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [2]. Полученный осадок промывали дистиллированной водой: $2Al + Mo + 4NaOH + 8H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + Na_2MoO_4 + 6H_2\uparrow$ и фильтровали в вакуумной установке [7]. pH среды до промывания составлял 12,8, после отмывки 8,7. Следует отметить, что исходный неотмытый осадок приходилось высушивать при повышенной температуре 200 °С, при этом образовывался прочный, трудно разрушаемый корж. Это связано, по-видимому, с протекающим процессом полимеризации гидроксида алюминия при избыточном содержании щелочных ионов OH⁻ с образованием полимерной цепи (HO)₂–Al–O–Al–(OH)₂.

Процесс полимеризации требует термической активации (200 °С) [8], в то время как испарение адсорбированной химически не связанной воды (в случае сушки отмытых осадков после 18-й декантации, т. е. при $n = 18$) наблюдается



В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

при значительно более низкой температуре (60 °C). Кроме того, после термообработки на воздухе (1250 °C) исходный осадок ($n = 0$) представлял собой твердые агрегаты, которые чрезвычайно трудно измельчались до состояния дисперсного порошка, используемого для приготовления шихты. Агрегаты измельчали вручную с использованием фарфоровой ступки и пестика, интенсивно воздействуя ударом и истиранием, в то время как отмытый осадок ($n = 18$) легко растирался в ступке пестиком до состояния дисперсного порошка.

Особенностью процесса отмывки осадка (рис. 1) является постоянство pH среды после 12-й декантации, что связано с невозможностью удаления ионного слоя из гидроксильных групп OH^- с поверхности частиц осадка, обладающих повышенной адсорбционной способностью. Количество гидроксильных групп (их концентрация) в составе ионного слоя связано со степенью дисперсности частиц осадка: чем выше дисперсность частиц, тем больше концентрация гидроксильных групп. Показатели pH среды для осадка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo приведены ниже:

n	pH*	n	pH	n	pH
0	12,8	6	10,5	12	8,7
1	12,2	7	10,1	13	8,7
2	12,2	8	9,4	14	8,7
3	12,1	9	9,1	15	8,7
4	11,9	10	8,9	16	8,7
5	11,4	11	8,7	17	8,7
				18	8,7

* pH при $n = 0$ относится к исходному осадку до его отмывки, pH = 8,7 соответствует максимальной степени отмывки.

Как видно, максимальная степень отмывки осадка достигается на 11-й декантации.

Фазовый состав пор был установлен с применением РФА, фазовый состав всех порошков определяли на приборе D2 PHASER фирмы Bruker (излучение Cu K_α , фильтр — Ni, режим трубки 10 мА, 30 кВ). Расшифровку спектра и расчет фазового состава (рис. 2) осуществляли с помощью картотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Topas). Результаты РФА и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз приведены в таблице. Видно, что основной кристаллической фазой после химического диспергирования является гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, так

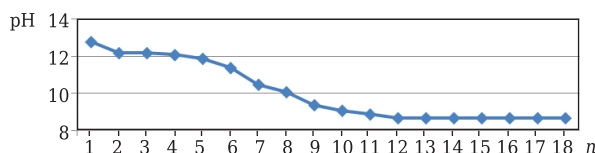


Рис. 1. Значения pH среды для осадка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo

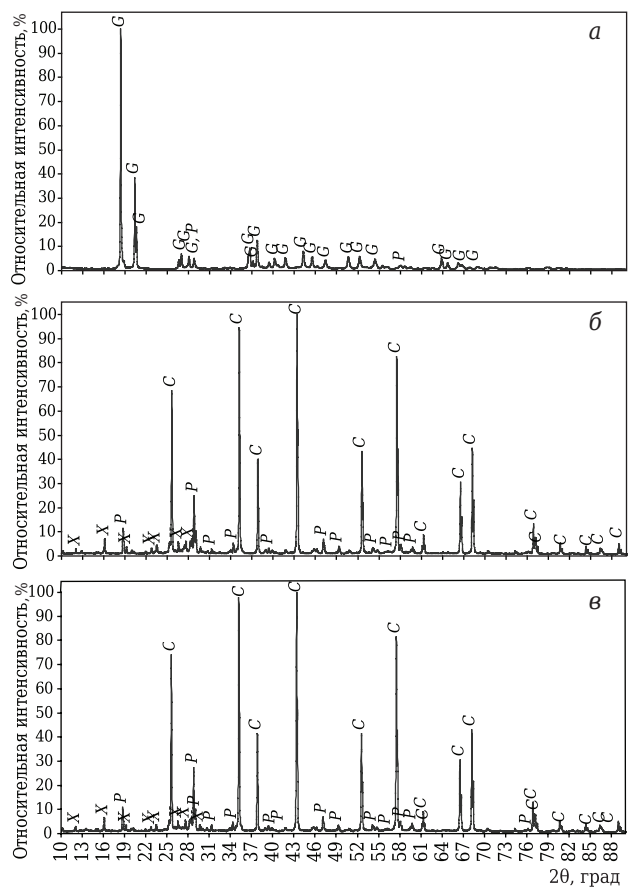


Рис. 2. Дифрактограмма порошка после химического диспергирования сплава Al–Mo до (а) и после термообработки при 1200 °C (б), а также керамики из этого порошка (в): X — неидентифицированная фаза; P — молибдат натрия; C — корунд; G — гиббсит

же присутствует 2 мас. % молибдата натрия. Из-за его высокой растворимости в воде большая часть продукта была потеряна в процессе декантации. Размер ОКР гиббсита составляет 86, молибдата натрия 33 нм.

Для воссоздания условий нагрева при синтезе порошков и спекании компакта тепловые эффекты исследовали в окислительной среде со скоростью нагрева 5 °C/мин до 1200 °C. Порошковый компакт был помещен в вольфрамовый тигель (вместо корундового) для чистоты эксперимента и снижения вероятности наложения сторонних тепловых эффектов вследствие взаимодействия исследуемого порошка и материала тигля в условиях высокой температуры и агрессивной среды. Дифференциально-термический анализ порошка гидроксида алюминия с молибдатом натрия

Фазовый состав полученных порошков, % / размеры ОКР кристаллических фаз, нм

Фаза	Порошок после диспергирования сплава Al–Mo	Порошок после термообработки при 1200 °C
Гиббсит	98 / 86	—
Корунд	—	89 / 240,3
Молибдат натрия	2 / 33	11 / 92

показал, что их разложение происходит в несколько стадий: в интервале до 300 °С эндотермический эффект соответствует удалению адсорбированной воды; при дальнейшем нагревании в интервале 300–550 °С наблюдается выраженный эндотермический эффект, который связан с окончанием удаления кристаллизационной воды; в интервале 750–850 °С происходит плавление молибдата натрия. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют об общей потере массы 43 %.

АНАЛИЗ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ (РЭМ)

Результаты РЭМ порошков сплава Al–Mo после химического диспергирования показывают, что в материале присутствует большое количество агломерированных призматических частиц (рис. 3), что характерно для гиббсита моноклинной сингонии [9]. Преобладающий размер агломератов 50–80 мкм, размеры кристаллов 8–15 (60 об. %) и 15–40 мкм (40 об. %). Порошкам, и всем ультра- и нанодисперсным, присуща склонность к агломерации и агрегации.

Порошки прокаливали в печи при скорости нагрева 200 °С/ч и изотермической выдержке при 1200 °С в течение 1 ч; охлаждение проводили вместе с печью. При таком температур-

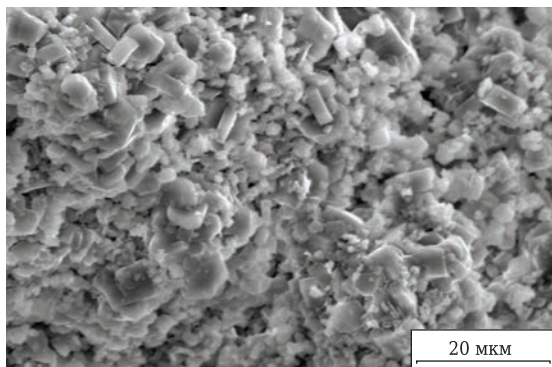


Рис. 3. Структура агломерата порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al–Mo

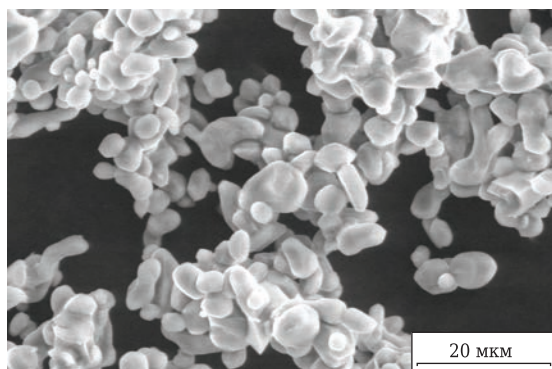


Рис. 4. Структура порошка после термообработки при 1200 °С

ном режиме получается достаточно активный к спеканию порошок с невысокой усадкой. Результаты РЭМ порошков после термообработки показаны на рис. 4. Увеличение содержания молибдата натрия после термообработки связано с высокой интенсивностью диффузионных процессов, поэтому средний размер кристаллов внутри агломератов порошковой пробы на порядок выше, чем у порошка после химического диспергирования.

Спекание происходит по жидкофазному механизму. Во время термообработки в интервале 750–850 °С происходит плавление NaMoO_4 , который смачивает поверхность порошка и таким образом интенсифицирует диффузионные процессы спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования являются логическим продолжением работ по получению дисперсных порошков бёмита, проводимых научным коллективом Московского Политеха. Порошки, полученные химическим методом — путем разложения технического алюминия и алюминиевых сплавов едким натром, относятся к классу тонкодисперсных порошков, содержащих значительную долю частиц наноразмерного диапазона. Порошки обладают выгодным сочетанием структуры, фазового состава и реологических свойств. Впервые изучены тонкая структура и состав порошка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo, содержащего 10 мас. % молибдена, водными растворами щелочей. Отработан технологический процесс получения нано- и ультрадисперсных алюмооксидных порошков, содержащих тугоплавкий элемент — молибден.

Результаты РФА показали, что доминирующей фазой порошкового продукта является гиббсит, а легирующий элемент присутствует в виде молибдата натрия (~2 мас. %). Потери легирующего элемента происходят в процессе декантации после химического диспергирования.

Выбран режим синтеза порошка, позволяющий обеспечить сохранение оптимальной активности порошка, снизить риск образования трещин и одновременно получить в процессе спекания образцы с низкой объемной усадкой.

Результаты РЭМ порошков показывают, что порошки до и после обжига отличаются друг от друга. Исходные порошки представлены агломератами формы, близкой к сферической, имеют радиально-лучевое строение. Частицы порошка после термообработки склонны к укрупнению и имеют форму, близкую к равноосной. Предварительно спекание порошка будет идти по жидкофазному механизму, что позволит снизить температуру обжига и в перспективе улучшить физико-технические свойства корундовой керамики.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ на выполнение работы «Организация проведения научных исследований» (Номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха.

Библиографический список

1. **Трифонов, Ю. Г.** Метод химического диспергирования как способ получения нанодисперсного порошка оксида алюминия для изготовления конструкционных нанокерамик с уникальными свойствами / Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин, В. П. Алехин [и др.] // Наноинженерия. — 2013. — № 3. — С. 9–13.
2. **Шляпин, А. Д.** Структура и фазовый состав нового керамического материала / А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 31–34.
3. **Shlyapin, A. D.** New ceramic material structure and phase composition / A. D. Shlyapin, A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 387–390.
4. **Трифонов, Ю. Г.** Изучение порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиево-литиевых сплавов / Ю. Г. Трифонов, А. Ю. Омаров, Н. А. Касатова, А. Д. Шляпин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 28–32.
5. **Омаров, А. Ю.** Кинетика выделения водорода при взаимодействии алюминия с раствором щелочи / А. Ю. Омаров, О. В. Шкунова, А. Х. Хайри // Изв. Московского государственного промышленного университета. — 2011. — № 1. — С. 54–57.
6. **Шляпин, А. Д.** Изучение гидроксидов алюминия, полученных методом химического диспергирования алюминия

и его сплава / А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, А. Х. Хайри, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 27–30.

Shlyapin, A. D. Study of aluminum hydroxide powder prepared by chemical dispersion of aluminum and its alloy / A. D. Shlyapin, A. Yu. Omarov, A. Kh. Khairi, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 317–321.

6. **Омаров, А. Ю.** Структура и фазовый состав нового керамического материала, получаемого из продукта химического диспергирования сплава АМг12 / А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Письма о материалах. — 2013. — № 4. — С. 272–274.

7. **Омаров, А. Ю.** Структура и фазовый состав новых керамических материалов, полученных из порошков гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава / А. Ю. Омаров, О. Л. Сидорцова, Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 37–40.

Omarov, A. Yu. Structure and phase composition of ceramic materials prepared from aluminum hydroxide powder by chemical dispersion of aluminum-magnesium alloys / A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 362–365.

8. **Омаров, А. Ю.** Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования / А. Ю. Омаров, Ф. З. Бадаев, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 32–35.

Omarov, A. Yu. Production scheme for sintering nanodispersed powders prepared by chemical dispersion / A. Yu. Omarov, F. Z. Badaev, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 322–325.

9. **Трифонов, Ю. Г.** Структура алюмооксидного порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al–Ti и спеченной из него керамики / Ю. Г. Трифонов, А. Ю. Омаров, А. Д. Шляпин, А. А. Васин // Инновации и инвестиции. — 2013. — № 4. ■

Получено 09.02.18

© В. П. Тарасовский, А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, А. А. Васин, В. В. Рыбальченко, О. Л. Сидорцова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



THERMEC'2018 in FRANCE



MINES ParisTech



Université de Lille



UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS TOURS

www.thermec2018.sciencesconf.org



THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов

Обработка, изготовление, свойства, применение

8–13 июля 2018 г., Париж, Франция

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **М. Ю. Фёдоров**,
к. ф.-м. н. **Ю. А. Мельник**

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

УДК 621.924.93:666.3

ВЛИЯНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Si_3N_4 -КЕРАМИКИ ПРИ УСТАНОВИВШЕМСЯ ТЕПЛООБМЕНЕ

Выявлены закономерности влияния рельефа поверхности и тепловой нагрузки на температуру и интенсивность напряжений основных структурных компонентов нитридной керамики, расположенных в ее поверхностном слое. Предложено использовать эти закономерности для формирования конструкторско-технологической базы данных проектирования и изготовления керамических деталей и инструментов.

Ключевые слова: нитридная керамика, развитый рельеф, сглаженный рельеф, тепловой поток, интенсивность напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее полно потенциал керамических деталей и инструментов раскрывается при высокотемпературной эксплуатации, имеющей ключевое значение для инновационного развития многих отраслей промышленности [1–4]. Повышение температурного режима работы установок и их отдельных узлов, а также режущих и деформирующих инструментов гарантирует получение существенного технико-экономического эффекта [5–8]. Однако в ряде случаев результаты эксплуатации этих деталей и инструментов не соответствуют проектным параметрам из-за тесной взаимосвязи состояния их рабочих поверхностей с показателями работоспособности [9–12]. Важной составляющей этой взаимосвязи является влияние рельефа и шероховатости поверхности на напряженно-деформированное (НД) состояние основных структурных компонентов керамики, находящихся в поверхностном слое изделий [13–16]. Это подтверждается результатами комплексного исследования влияния рельефа поверхности оксидной керамики на НД состояние, с использованием которых теоретически обоснована необходимость учета рельефа рабочих поверхностей керамических деталей и инструментов на этапе их проектирования [17–20].

Однако для изделий из Si_3N_4 -керамики влияние морфологии поверхности на распределение температуры и напряжений под действием разной нагрузки изучено не столь детально [21]. Поэтому исследование влияния морфологии поверхности на НД состояние поверхностного слоя Si_3N_4 -керамики является актуальной научной задачей. В работе поставлена задача выявить основные закономерности влияния рельефа поверхности на НД состояние основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики, расположенных в поверхностном слое детали, в условиях установившегося теплообмена для формирования конструкторско-технологической базы данных, используемой при их проектировании и изготовлении.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для анализа и сравнения теплового и НД состояния основных структурных компонентов Si_3N_4 -керамики с разным рельефом поверхности использовали методологический подход, сформулированный в [22–24]. На основе анализа результатов исследования морфологии поверхности [25] и состояния кромок [26] образцов Si_3N_4 -керамики после шлифования построены две расчетные схемы, описывающие поверхность керамики с развитым (рис. 1, а) и сглаженным (рис. 1, б) рельефом. Эти расчетные схемы базируются на симметричном фрагменте неоднородного материала, включающем зерно (З) из нитрида кремния эллипсоидной формы (полуоси $a \times b = 2 \times 3$ мкм), межзеренную фазу (МФ) из оксида иттрия (толщина $h = 0,2$ мкм) и матрицу (М) из нитрида кремния (система $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$). Свойства этих струк-



В. В. Кузин
E-mail: kuzena@post.ru

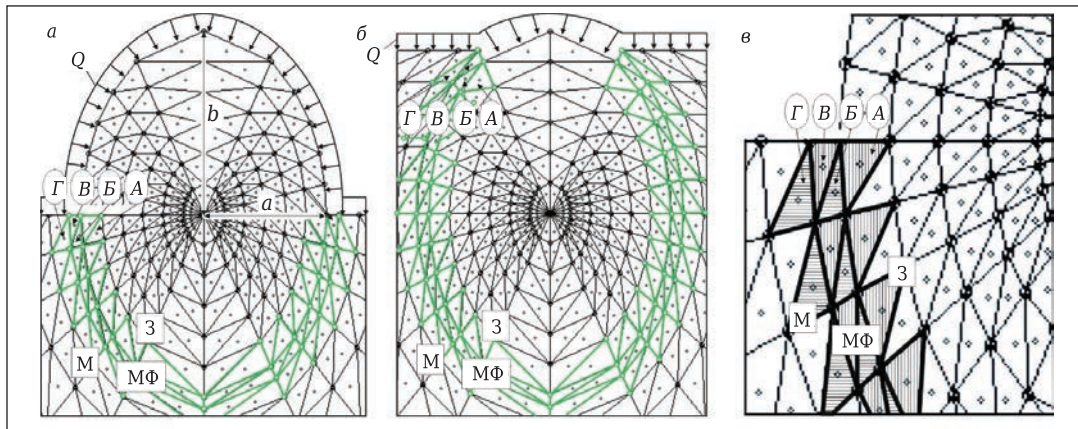


Рис. 1. Расчетные схемы керамики с развитым (а), сглаженным (б) рельефом и детализация поверхностей основных структурных элементов (в)

турных элементов керамики, использованные в расчетах, приведены в [27]. В первой расчетной схеме зерно выступает над поверхностью керамики на 50 %, а во второй — полностью заделано в поверхностный слой. К свободным поверхностям 3, МФ и М в этих расчетных схемах прикладывали тепловой поток $Q = 1,2\text{--}2,5 \cdot 10^9$ Вт/м² на длине $l = 40$ мкм. Отвод тепла с поверхности осуществляли во внутренний объем керамики с коэффициентом $h_a = 6 \cdot 10^5$ Вт/(м²·град).

Расчет температур T и интенсивности напряжений σ_i выполняли в автоматизированной системе термпрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [28]. Для анализа T и σ_i использовали метод контрольных точек (КТ) [29]. Выделенные КТ располагались в поверхностях зерна (поверхность А), примыкающей к зерну межзеренной фазы (поверхность Б), примыкающей к матрице межзеренной фазы (поверхность В) и матрицы (поверхность Г). В качестве примера на рис. 1, в показано расположение КТ в этих поверхностях расчетной схемы, описывающей поверхность керамики с развитым рельефом. Число выделенных КТ в двух расчетных схемах отличалось: в первой расчетной схеме использовали 48 КТ, а во второй — 88 КТ. Распределение этих КТ в разных поверхностях приведено в табл. 1.

По результатам расчетов определяли следующие характеристики НД состояния: среднее $\sigma_{ср}$, наибольшее $\sigma_{макс}$, наименьшее $\sigma_{мин}$ значения σ_i , а также диапазон изменения Σ и стандартное отклонение s для σ_i в каждой поверхности. С использованием этих характеристик оценивали влияние рельефа поверхности на напряженно-деформированное состояние основных структурных

компонентов Si₃N₄-керамики при установившемся теплообмене.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что рельеф поверхности Si₃N₄-керамики оказывает существенное влияние на тепловое состояние основных структурных элементов, причем меньшие температуры формируются в поверхности керамики со сглаженным рельефом. Например, под действием теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м² в поверхностях А, Б, В и Г в условиях установившегося теплообмена формируются максимальные температуры $T_{макс}^A = 711$ и 389 °С, $T_{макс}^Б = 630$ и 391 °С, $T_{макс}^В = 615$ и 420 °С и $T_{макс}^Г = 525$ и 407 °С керамики с развитым и сглаженным рельефом соответственно. Наибольшее влияние на T рельеф поверхности Si₃N₄-керамики оказывает в зерне, а наименьшее — в матрице.

Влияние рельефа поверхности на характер изменения σ_i в поверхностях А, Б, В и Г структурных элементов керамики в условиях установившегося теплообмена при действии теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м² показано на рис. 2.

Установлено, что интенсивность напряжений в поверхности А керамики с развитым рельефом изменяется в диапазоне 164 МПа — от 372 до 536 МПа при $\sigma_{ср} = 408$ МПа и $s = 58$ МПа (см. рис. 2, а, слева). Кривая, описывающая изменение σ_i в этой поверхности, имеет два пиковых значения в КТ2 и КТ11. У керамики со сглаженным рельефом в поверхности А σ_i изменяются в диапазоне 168 МПа — от 102 до 270 МПа при $\sigma_{ср} = 168$ МПа и $s = 50$ МПа (см. рис. 2, а, справа), причем кривая, описывающая изменение σ_i , имеет минимум (102 МПа) в КТ11 и КТ12.

В поверхности Б керамики с развитым рельефом σ_i изменяется в диапазоне 39 МПа — от 398 до 437 МПа при $\sigma_{ср} = 416$ МПа и $s = 17$ МПа (рис. 2, б, слева). Кривая, описывающая изменение σ_i в этой поверхности, имеет сложный характер с тремя пиками максимальных значений в КТ13, КТ18 / КТ19 и КТ24, а также с двумя пиками минималь-

Таблица 1

Поверхность	Номера КТ в поверхностях с	
	развитым рельефом	сглаженным рельефом
А	КТ1–КТ12	КТ1–КТ22
Б	КТ13–КТ24	КТ23–КТ44
В	КТ25–КТ36	КТ45–КТ66
Г	КТ37–КТ48	КТ67–КТ88

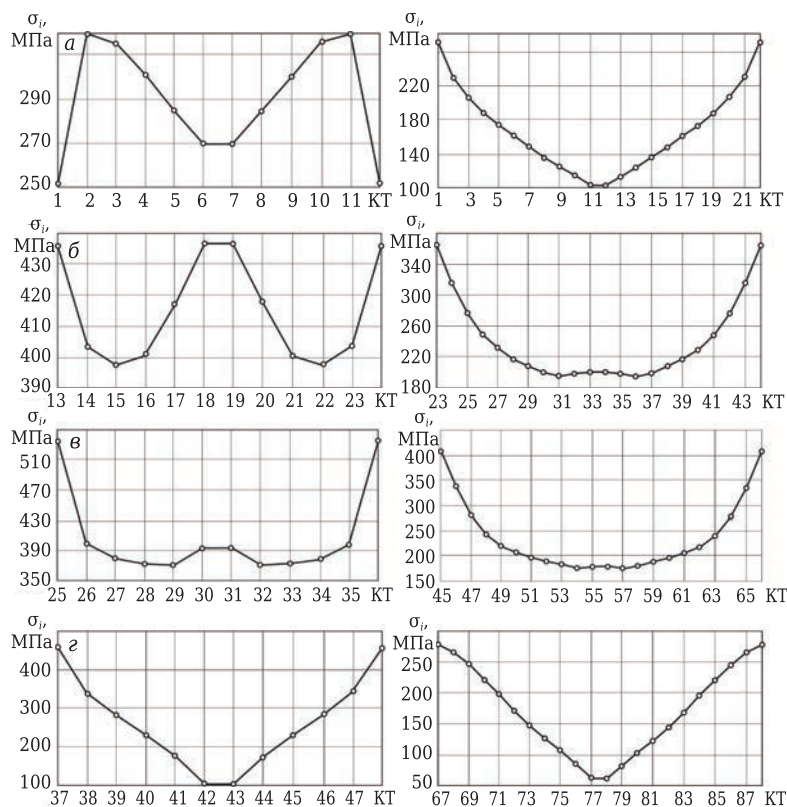


Рис. 2. Характер изменения σ_i в поверхности А (а), Б (б), В (в), Г (г) керамики с развитым (слева) и сглаженным (справа) рельефом в условиях установившегося теплообмена при действии теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м²

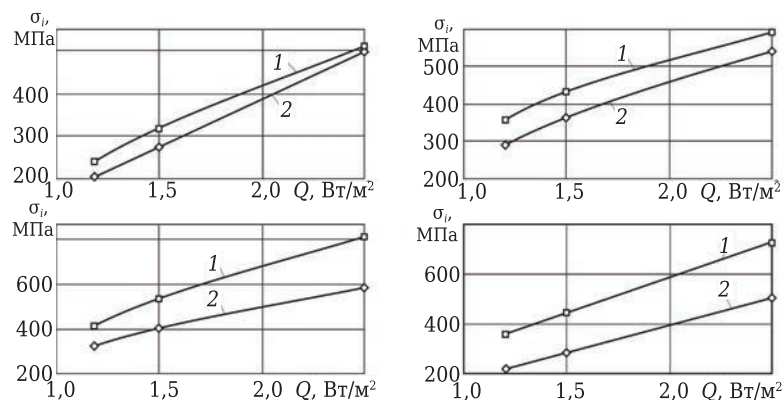


Рис. 3. Влияние Q на σ_i в поверхностях А (а), Б (б), В (в) и Г (г) керамики с развитым (1) и сглаженным (2) рельефом в условиях установившегося теплообмена

ных значений в КТ15 и КТ22. У керамики со сглаженным рельефом σ_i изменяется в поверхности Б в диапазоне 169 МПа — от 195 до 364 МПа при $\sigma_{cp} = 241$ МПа и $s = 54$ МПа (см. рис. 2, б, справа).

Таблица 2

Поверхность	Развитый рельеф	Сглаженный рельеф
А	КТ2	КТ1
Б	КТ18	КТ23
В	КТ25	КТ45
Г	КТ37	КТ67

ва). На этой кривой имеются три характерных участка: на участке от КТ23 до КТ31 σ_i уменьшаются с 364 до 195 МПа, на участке от КТ31 до КТ36 σ_i практически не изменяются, а на участке от КТ36 до КТ44 σ_i увеличиваются до 364 МПа.

В поверхности В керамики с развитым рельефом σ_i изменяется в диапазоне 164 МПа — от 372 до 536 МПа при $\sigma_{cp} = 408$ МПа и $s = 58$ МПа (см. рис. 2, в, слева). На кривой, описывающей изменение σ_i в этой поверхности, имеются три характерных участка: от КТ25 до КТ26 σ_i уменьшаются с 536 до 399 МПа, от КТ26 до КТ35 σ_i изменяются в узком диапазоне и на участке от КТ35 до КТ36 увеличиваются до 526 МПа. В поверхности В керамики со сглаженным рельефом σ_i изменяются в диапазоне 233 МПа — от 172 до 405 МПа при $\sigma_{cp} = 234$ МПа и $s = 73$ МПа (рис. 2, в, справа). Кривая, описывающая изменение σ_i , имеет очень простой параболический вид.

В поверхности Г керамики с развитым рельефом σ_i изменяется в диапазоне 350 МПа — от 104 до 454 МПа при $\sigma_{cp} = 264$ МПа и $s = 118$ МПа (рис. 2, г, слева). В этой же поверхности керамики со сглаженным рельефом σ_i изменяется в диапазоне 216 МПа — от 61 до 277 МПа при $\sigma_{cp} = 171$ МПа и $s = 73$ МПа (рис. 2, г, справа). Кривые, описывающие изменение σ_i в этой поверхности обеих керамик, имеют сходный вид — первоначально σ_i уменьшаются, а затем увеличиваются.

Результаты численных экспериментов, определяющих влияние теплового потока на НД состояние основных структурных элементов керамики с разным рельефом, показаны на рис. 3. Для получения этих зависимостей использовали по одной КТ в поверхностях А, Б,

В и Г (табл. 2), в которых были зафиксированы максимальные значения σ_i под действием теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м².

Установлено, что при увеличении Q с $1,2 \cdot 10^9$ до $2,5 \cdot 10^9$ Вт/м² значения σ_i в поверхностях А, Б, В и Г увеличиваются, причем степень этого влияния в этих поверхностях керамики с развитым и сглаженным рельефом существенно отличается. Увеличение σ_i в поверхности А (см. рис. 3, а) керамики с развитым и сглаженным рельефом составляет 2,1 и 2,4 раза соответственно; в по-

верхности *Б* (см. рис. 3, б) керамики с развитым и сглаженным рельефом 1,7 и 1,9 раза соответственно; в поверхности *В* (см. рис. 3, в) керамики с развитым и сглаженным рельефом 1,9 и 1,8 раза соответственно; в поверхности *Г* (см. рис. 3, г) керамики с развитым и сглаженным рельефом 2,1 и 2,4 раза соответственно. Эти данные свидетельствуют о неоднозначном влиянии рельефа поверхности на НД состояние основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики при изменении теплового потока.

Результаты сравнительного анализа НД состояния основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики с разным рельефом поверхности в условиях установившегося теплообмена при действии теплового потока $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м² показаны на рис. 4. В поверхностях *А*, *Б*, *В* и *Г* структурных элементов наименьшие значения $\sigma_{\text{ср}}$, $\sigma_{\text{мин}}$ и $\sigma_{\text{макс}}$ имеет керамика со сглаженным рельефом, причем разница изменяется в диапазоне от 1,2 до 2,5 раза. В отношении значений Σ и s однозначной зависимости не выявлено. Наименьшие значения Σ в поверхности *А*, *Б* и *В* зафиксированы у керамики с развитым рельефом, а в поверхности *Г* — у керамики со сглаженным рельефом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены основные закономерности влияния рельефа поверхности на НД состояние основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики, расположенных в поверхностном слое детали и инструмента, в условиях установившегося теплообмена. Установлено, что под действием теплового потока меньшие температуры образуются в поверхностном слое керамики со сглаженным рельефом. Наиболее существенное влияние рельеф поверхности оказывает на температуры в зерне, при-

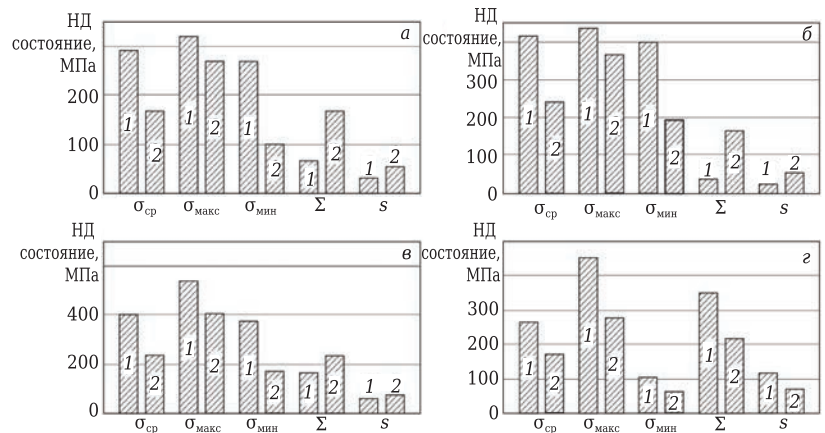


Рис. 4. НД состояние поверхностей *А* (а), *Б* (б), *В* (в) и *Г* (г) основных структурных элементов керамики с развитым (1) и сглаженным (2) рельефом в условиях установившегося теплообмена при $Q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/м²

чем разница $T_{\text{макс}}$ в этом структурном элементе нитридной керамики со сглаженным и развитым рельефом составляет 1,8 раза. В поверхностях *А*, *Б*, *В* и *Г* структурных элементов Si_3N_4 -керамики меньшие значения $\sigma_{\text{ср}}$, $\sigma_{\text{мин}}$ и $\sigma_{\text{макс}}$ имеет керамика со сглаженным рельефом, причем в поверхности *А* эта разница составляет 1,7, 2,5 и 1,2 раза соответственно, в поверхности *Б* — 1,7, 2 и 1,2; в поверхности *В* — 1,7, 2,2 и 2,2 и в поверхности *Г* — 1,5, 1,7 и 1,6 раза соответственно. Для Σ и s однозначного преимущества одного из рельефов не выявлено. Выявленные закономерности использованы для формирования конструкторско-технологической базы данных, ориентированной на проектирование и изготовление керамических деталей и инструментов, что обеспечило расширение функциональных возможностей системы, описанной в [30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 9.7453.2017/6.7.

Библиографический список

1. Эванс, А. Г. Конструкционная керамика ; пер. с англ. / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон. — М. : Металлургия, 1980. — 256 с.
2. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев [и др.]. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
3. Кузин, В. В. Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.
4. Kuzin, V. V. Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] / Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.
4. Матренин, С. В. Техническая керамика : учебное пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.

5. Fahrenholtz, W. G. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // Scripta Mater. — 2017. — Vol. 129. — P. 94–99.
6. Wang, R. Characterization models for thermal shock resistance and fracture strength of ultra-high temperature ceramics at hightemperatures / R. Wang, W. Li // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. — 2017. — Vol. 90. — P. 1–13.
7. Savino, R. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications / R. Savino, L. Criscuolo, G. D. D. Martino [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 38. — P. 2937–2953.
8. Jiménez, C. Joining of ceramic matrix composites to high temperature ceramics for thermal protection systems / C. Jiménez, K. Mergia, M. Lagos [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 443–449.

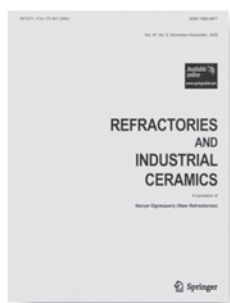
ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- 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.
- 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.
- 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.
- 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

К. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), д. т. н. **О. А. Аверкова**,
В. А. Ткаченко, к. т. н. **И. В. Ходаков**

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

УДК 533.6:628.5

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА, ЗАКРУЧЕННОГО ВРАЩАЮЩИМСЯ ЦИЛИНДРОМ-ОТСОСОМ

Повышение эффективности систем местной вытяжной вентиляции состоит в локализации выбросов загрязняющих веществ с минимальными затратами электроэнергии. Использование вращающегося цилиндра-отсоса в укрытии может привести к снижению пылеуноса в аспирационную сеть и затрат на транспортировку пылевых аэрозолей в воздуховодах. Проведено исследование распределения скоростей воздушного потока вблизи вращающегося цилиндра-отсоса в зависимости от частоты вращения и расхода отсасываемого воздуха. Полученные результаты могут быть применены при проектировании закрытых местных отсосов — аспирационных укрытий с функцией пылесодительной камеры.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, вращающийся цилиндр-отсос.

ВВЕДЕНИЕ

Местные вытяжные устройства являются надежным и эффективным способом улавливания загрязняющих веществ в различных отраслях промышленности и сферах жизнедеятельности человека [1–9]. Энергоэффективность систем местной вытяжной вентиляции зависит от затрат на работу электродвигателей, сопротивления пылеулавливающего оборудования, эффективной локализации источника пылевыделения, правильности расчета и подбора всего комплекса оборудования данных систем. Наибольшей энергоэффективности можно достичь совершенствованием технологического процесса, чтобы переработка и производство не сопровождались пылевыделением, что часто затруднительно или невозможно для действующих производств. Снижение энергетических затрат в системах вентиляции при сохранении эффективности работы является одной из актуальных научных проблем. Одним из способов снижения энергозатрат на эксплуатацию систем вентиляции является использование закрученных струй. В работах [10, 11] использование искусственно созданного торнадо повышает диапазон захвата местного отсоса за счет использования кольцевой закрученной струи, в статье [12] исследуется торнадо, создаваемое четырьмя компактными струями.

В работах авторов [13–16] предлагается использовать закрученный поток для других целей. Создаваемое вращающимся цилиндром-отсосом поле скоростей препятствует попаданию пылевых частиц в вытяжное устройство. Замена аспирационного вытяжного канала в укрытии на вращающийся цилиндр-отсос позволит снизить пылеунос в аспирационную сеть, а значит, и энергозатраты на улавливание пылевых частиц. В работах [13, 14] описано численное исследование с использованием методов граничных интегральных уравнений и дискретных вихрей динамики одиночных пылевых частиц или пылевого полифракционного облака в аспирационном укрытии, снабженном вращающимся цилиндром-отсосом. В работе [15] была учтена вязкость воздушного потока и для моделирования использовались уравнения Навье – Стокса и неразрывности, замкнутые при помощи k - ε -модели турбулентности. В статье [16] описан ряд экспериментально полученных данных на лабораторной установке вращающегося цилиндра-отсоса с частотой 1000–2000 об/мин и расходом отсасываемого воздуха в диапазоне 10–50 м³/ч.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведено исследование закрученных цилиндром-отсосом воздушных потоков на разработанной опытно-промышленной установке и при помощи CFD (Computational fluid dynamics) с целью выявления и анализа основных закономерностей закрутки воздушного потока цилиндром-отсосом и изучения возможных перспектив его



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

применения в условиях переработки сыпучих материалов как средства, обеспечивающего снижение пылевой нагрузки на пылеуловители системы.

Задачи исследования:

- исследовать численно и экспериментально распределение скоростей воздушного потока вблизи цилиндра-отсоса;
- проверить адекватность математической модели для вычислительных экспериментов;
- произвести анализ полученных результатов;
- разработать рекомендации по перспективам применения и дальнейшего изучения цилиндра-отсоса.

Схема опытно-промышленной установки изображена на рис. 1.

Побудитель тяги 2 создает устойчивое движение воздушной массы через щели цилиндра-отсоса 4 и далее по трубопроводам. В свою очередь, цилиндр-отсос вращается за счет работы электродвигателя 5. В ходе эксперимента осуществляется регулирование следующих параметров: расхода отсасываемого воздуха Q (до $100 \text{ м}^3/\text{ч}$), частоты вращения цилиндра отсоса n (до 1500 об/мин). В качестве измеряемой величины была принята скорость V_z и V_y в различных точках относительно цилиндра-отсоса. Система координат показана на рис. 2, измеряемые величины приведены ниже:

Измеряемый параметр	Наименование прибора
Температура, °С.....	Testo 425
Скорость воздуха, м/с.....	Testo 425
Тахометр, об/мин.....	Digital Tachometer CEM AT-8
Атмосферное давление, Па..	БАММ
Дифференциальное давление, Па.....	Testo 510

Математическая модель для проведения вычислительных экспериментов разработана в приложении COSMOS Flow Works программного обеспечения Solid Works. Модель цилиндра-отсоса (рис. 3) представляет собой открытое пространство с вращающимся в центре цилиндром-отсосом с размерами, указанными на рис. 2. В рамках модели были заданы граничные условия (см. рис. 3): объемный расход на выходе; реальная стенка (поверхность твердого тела); реальная вращающаяся стенка (поверхность вращающегося твердого тела); давление окружающей среды. Значения этих параметров аналогичны значениям измеренных приборно. Для моделирования использовались уравнения Навье – Стокса и неразрывности, замкнутые при помощи k - ε -модели турбулентности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что увеличение скорости V_y с возрастанием числа оборотов связано с повышением расхода воздуха, втягиваемого вентиль-

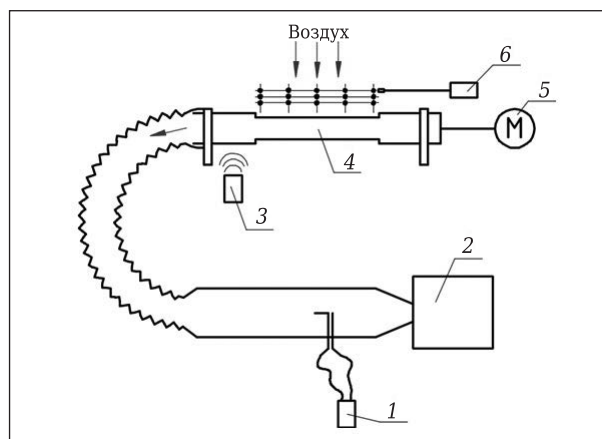


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки: 1 — дифференциальный манометр Testo-510; 2 — пылесос; 3 — тахометр; 4 — цилиндр-отсос; 5 — электропривод; 6 — термоанемометр Testo-425

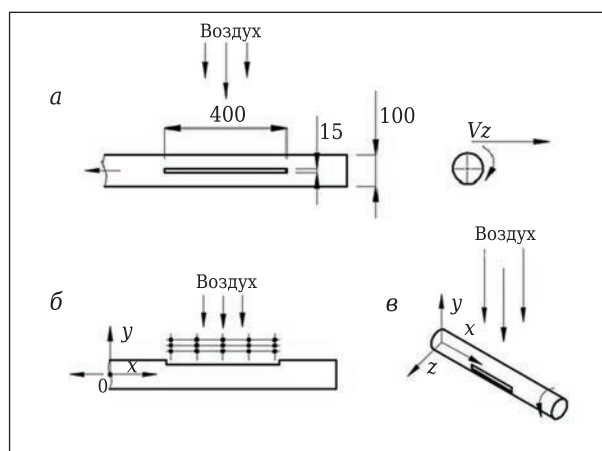


Рис. 2. Габаритные размеры исследуемого цилиндра-отсоса: а — вид на всасывающее отверстие; б — вид в плоскости xOy ; в — трехмерное изображение

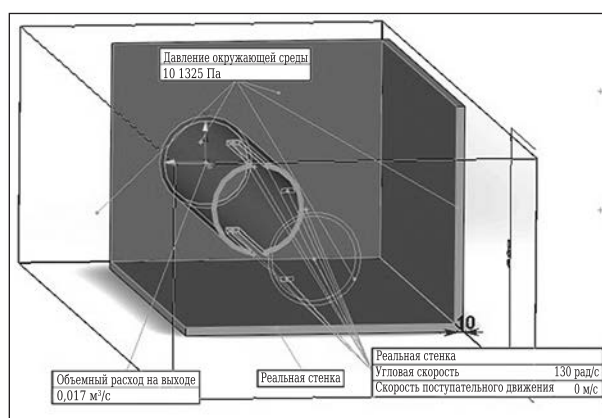


Рис. 3. Граничные условия вычислительного эксперимента

лятором, из-за снижения аэродинамического сопротивления цилиндра-отсоса (рис. 4).

Наиболее предпочтительным условием для снижения пылеуноса является максимальное значение тангенциальной составляющей ско-

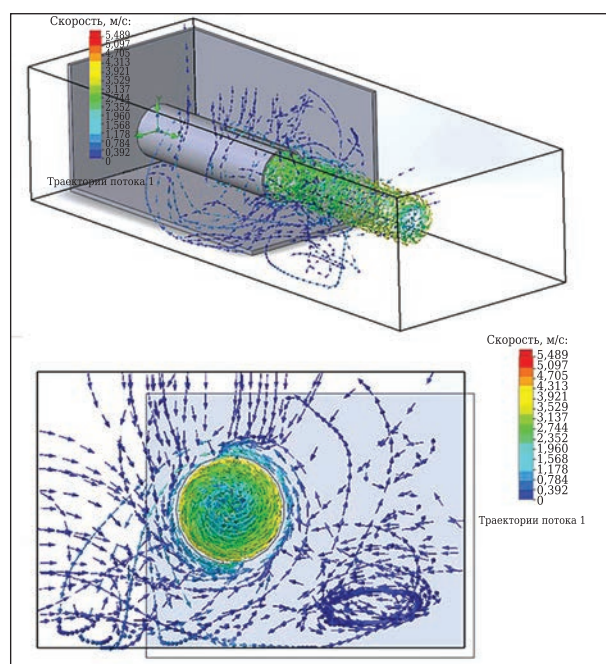


Рис. 4. Траектория движения воздуха: $n = 130$ рад/с, $0,017 \text{ м}^3/\text{с}$

рости воздуха. Уравнения регрессии, полученные для этой скорости на основании результатов экспериментов и графиков желательности,

имеют следующий вид для реального эксперимента:

$$V_z = 1,255 + 0,3E - 3n + 0,2E - 6n^2 - 98,3Q + 3160,0Q^2 + 0,8756x - 0,458x^2 - 15,3y + 110,0y^2 + 0,000nQ + 0,2E - 3nx + 17,11Qx - 0,006ny + 16,86Qy - 7,84xy;$$

для вычислительного эксперимента:

$$V_{zv} = -1,90 + 0,0027n - 4,07E - 7n^2 + 305,7Q - 99E^2Q^2 - 1,29x + 1,051x^2 - 14,2y + 73,77y^2 + 0,000nQ + 0,8E - 3nx - 24,4Qx - 0,020ny + 193,4Qy + 4,734xy.$$

Полученные регрессионные модели являются адекватными, коэффициент детерминации $R^2 = 0,90$ (для V_z), $R^2 = 0,86$ (для V_{zv}). Определены значения t -критерия Стьюдента для коэффициентов в полученных уравнениях регрессии. Наибольшее влияние на величину V_z оказывает частота вращения цилиндра-отсоса, что подтверждается оценкой эффектов, вероятность ошибки при отклонении от нулевой гипотезы составляет менее 0,05. Аналогичная ситуация отмечается и по результатам вычислительного эксперимента. На основании полученных уравнений построены профили желательности (рис. 5). Здесь факторы эксперимента: n — частота вращения, об/мин; Q — расход удаляемого возду-

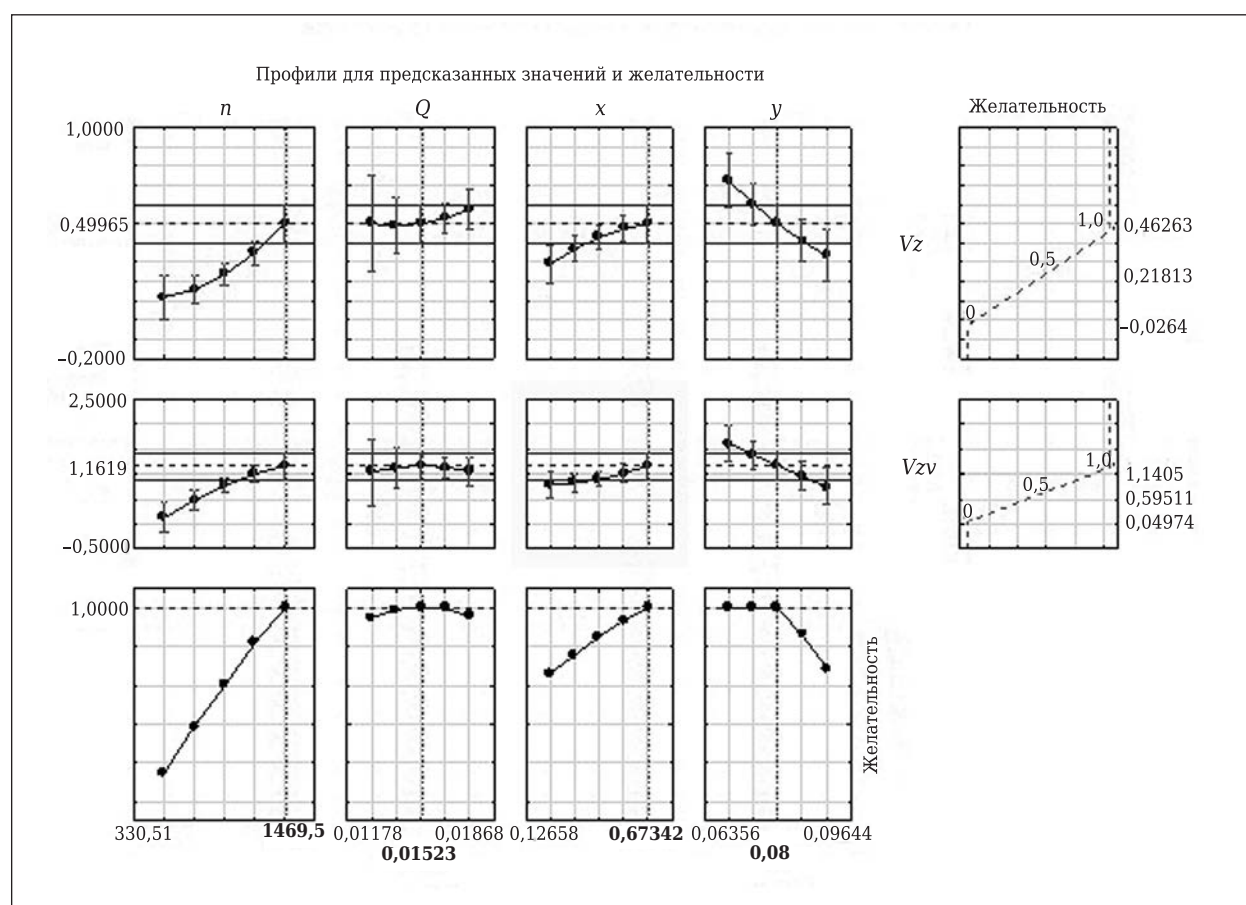


Рис. 5. Профили для предсказанных значений и желательности полученных уравнений регрессии

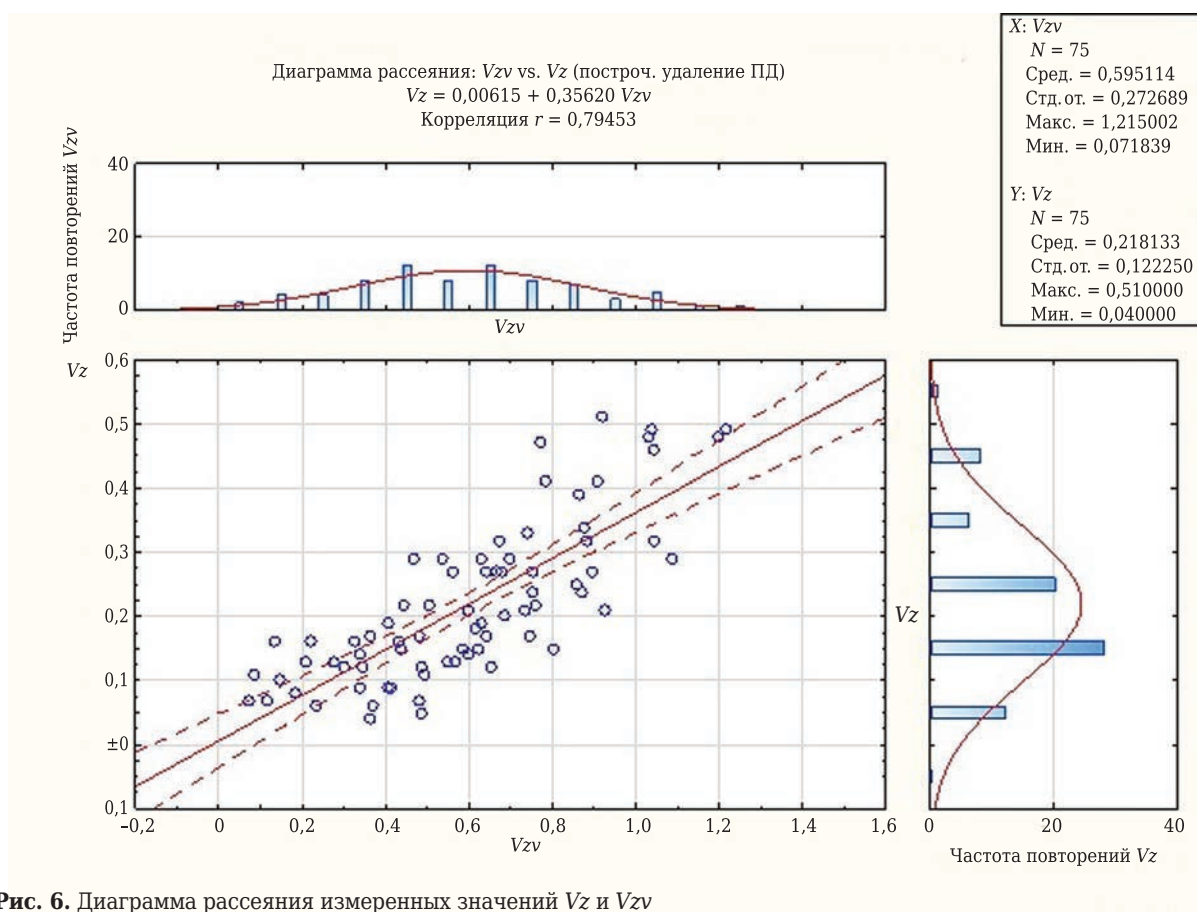


Рис. 6. Диаграмма рассеяния измеренных значений Vz и Vz_v

ха, м³/с; X и Y — координаты точек, в которых производились измерения значений скорости Vz. Чем больше скорость Vz, тем выше величина центробежной силы, воздействующей на частицу, а именно это является критерием снижения пылеуноса в аспирационную сеть.

Графики (см. рис. 5) показывают, при каких значениях факторов достигается максимальное значение скорости, полученной на основании обработки результатов реального (Vz) и вычислительного (Vzv) экспериментов. Максимальное влияние на изменение скорости оказывает частота вращения, расход в исследуемом диапазоне не оказывает значительного влияния. При смещении точек измерения, находящихся на одном расстоянии от оси вращения, от центра цилиндра-отсоса к его периферии скорость Vz возрастает, что объясняется снижением влияния всасывающей щели. При удалении от оси цилиндра-отсоса скорость закрутки Vz снижается. По горизонтальной оси на рис. 5 полужирным шрифтом показаны значения n , Q , x , y , при которых достигаются максимальные значения Vz и Vz_v.

В каждом из экспериментов основным фактором, оказывающим влияние на скорость закрутки воздушного потока, в рамках исследуемых диапазонов варьирования факторов является частота вращения цилиндра отсоса.

Получен коэффициент корреляции Vz и Vz_v, который составил 0,794. На рис. 6 показаны результаты измерения скоростей Vz и Vz_v (кружочки) при одних и тех же факторах эксперимента, сплошной линией показана линия тренда, построенная по уравнению $Vz = 0,00615 + 0,35620Vzv$, пунктирной линией обозначены границы 95 % доверительного интервала данной функции. Также по осям приведены гистограммы распределения для визуальной оценки соответствия распределения включенных в анализ переменных нормальному распределению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение частоты вращения цилиндра-отсоса повышает тангенциальную составляющую Vz скорости воздушного потока, закрученного вращающимся цилиндром-отсосом.

Из результатов более ранних исследований [15, 16] следует, что увеличение диаметра цилиндра-отсоса приводит к повышению Vz, что происходит вследствие увеличения площади контакта цилиндра с воздухом.

Повышение расхода всасываемого воздуха приводит к снижению тангенциальной составляющей скорости Vz воздушного потока и повы-

шению скорости V_u вдоль направления, перпендикулярного к оси вращения отсоса.

При вращении цилиндра-отсоса его аэродинамическое сопротивление снижается, что приводит к повышению расхода удаляемого воздуха.

Вращение цилиндра-отсоса с высокой скоростью приводит к снижению концентрации пыли в удаляемом воздухе, но значительно усложняет эксплуатацию данного устройства в укрытиях.

Сходимость вычислительного и реального эксперимента повышается с повышением точности сетки при моделировании, но качественно картина течения верна и при невысокой точности расчета.

Достоверность полученных результатов подтверждает возможность дальнейшего использования вычислительного комплекса Solid Works для конструктивного совершенствования цилиндра-отсоса и снижения пылеуноса в аспирационную сеть.

Библиографический список

1. **Huang, Y.** Performance of constant exhaust ventilation for removal of transient high-temperature contaminated airflows and ventilation-performance comparison between two local exhaust hoods / *Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.]* // *Energy and Buildings*. — 2017. — Vol. 154. — P. 207–216.
2. **Vekteris, V.** Investigation of the efficiency of the lateral exhaust hood enhanced by aeroacoustic air flow / *V. Vekteris, I. Tetsman, V. Mokshin* // *Process Saf. Environ. Prot.* — 2017. — Vol. 109. — P. 224–232.
3. **Huang, Y.** Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant / *Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.]* // *Build. Environ.* — 2015. — Vol. 85. — P. 94–103.
4. **Shepherd, S.** Reducing silica and dust exposures in construction during use of powered concrete-cutting hand tools: efficacy of local exhaust ventilation on hammer drills / *S. Shepherd, S. R. Woskie, C. Holcroft [et al.]* // *J. Occup. Environ. Hyg.* — 2008. — Vol. 6, № 1. — P. 42–51.
5. **Ojimai, J.** Efficiency of a tool-mounted local exhaust ventilation system for controlling dust exposure during metal grinding operations / *J. Ojimai* // *Ind. Health.* — 2007. — Vol. 45, № 6. — P. 817–819.
6. **Gonzalez, E.** Influence of exhaust hood geometry on the capture efficiency of lateral exhaust and push-pull ventilation systems in surface treatment tanks / *E. Gonzalez, F. Marzal, A. Minana [et al.]* // *Environ. Prog.* — 2008. — Vol. 27, № 3. — P. 405–411.
7. **Chern, M. J.** Numerical investigation push-pull and exhaust of turbulent diffusion in fume cupboards / *M. J. Chern, W. Y. Cheng* // *Ann. Occup. Hyg.* — 2007. — Vol. 51, № 6. — P. 517–531.
8. **Lim, K.** A numerical study on the characteristics of flow field, temperature and concentration distribution according to changing the shape of separation plate of kitchen hood system / *K. Lim, C. Lee* // *Energ. Buildings.* — 2008. — Vol. 40. — P. 175–184.
9. **Beamer, B. R.** Development of evaluation procedures for local exhaust ventilation for united states postal service mail-processing equipment / *B. R. Beamer, J. L. Topmille, K. G. Crouch* // *J. Occup. Environ. Hyg.* — 2004. — Vol. 1, № 7. — P. 423–429.
10. **Penot, F.** Experimental study of non-isothermal diverging swirling and non-swirling annular jets with central

Направления дальнейших исследований:

- разработка технологии закрутки воздушно-го потока при малых оборотах вращения и определение влияния угла между осью вращения и ускорением свободного падения на пылеунос;
- определение влияния избыточного давления, вызванного вращением цилиндра-отсоса, расположенного в полости укрытий, на вынос загрязняющих веществ из неплотностей или несанкционированных проемов;
- определение зависимости скорости вращения цилиндра-отсоса на аэродинамическое сопротивление входа в отсос.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам РФФИ (проект № 16-08-00074а) и Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

aspiration / *F. Penot, M. D. Pavlović* // *International Journal of Ventilation*. — 2010. — Vol. 8, № 4. — P. 347–357.

11. **Spotar, S. Y.** Focusing of the flow capture for local exhaust ventilation systems / *S. Y. Spotar, A. L. Sorokin* // *American Journal of Applied Sciences*. — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 732–738.

12. **Cao, Z.** Study of the vortex principle for improving the efficiency of an exhaust ventilation system / *Z. Cao, Y. Wang, H. Zhu, M. Duan* // *Energy and Buildings*. — 2017. — Vol. 142. — P. 39–48.

13. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 4. Теоретические предпосылки создания пылелокализирующих устройств с закрученными воздушными потоками / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова [и др.]* // *Новые огнеупоры*. — 2014. — № 8. — С. 53–58.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 4. Theoretical prerequisites for the creation of dust localizing devices with swirling air flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova [et al.]* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 365–370.

14. **Logachev, I. N.** Local exhaust ventilation: aerodynamic processes and calculations of dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova*. — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 576 p.

15. **Гольцов, А. Б.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии / *А. Б. Гольцов, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 6. — С. 61–66.

Gol'tsov, A. B. Modeling dust and air flow within an aspirated shelter / *A. B. Gol'tsov, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refract. Indust. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 325–331.

16. **Аверкова, О. А.** Перспективы применения цилиндра-отсоса при аспирации перегрузочных узлов / *О. А. Аверкова, А. Б. Гольцов, В. А. Здесенко [и др.]* // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова*. — 2017. — № 2. — С. 154–161. ■

Получено 22.01.18

© А. Б. Гольцов, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, В. А. Ткаченко, И. В. Ходаков, 2018 г.



УДК 666.76+669].061.3(470)

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (19–20 апреля 2018 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС, 19–20 апреля 2018 г. состоялась пятнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магnezит».

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

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

В работе конференции принимали участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России и Украины — ОАО «Комбинат «Магnezит», АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ЦАО «Запорожжогнеупор»; предприятий черной и цветной металлургии России, Казахстана и Украины — АО «Алюминий Металлург Рус», АО ЕВРАЗ ЗСМК, АО ЕВРАЗ НТМК, АО ОЭМК, АО «Уральская Сталь», АО «НЛМК-Калуга», АО «Волжский трубный завод», ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ПАО «Мечел», ПАО «Таганрогский металлургический завод», ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова», ТОО «Казогнеупор 2015», ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»; специалисты институтов РАН и научно-исследовательских институтов, кафедр высших учебных заведений России, Литвы, Польши — Института структурной макрокинетики

* * *

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

• С докладом «От выбора огнеупоров к решению проблем производителя металла» выступил зам. главного редактора журнала «Новые огнеупоры», председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**.

• О новых направлениях в производстве огнеупоров, реализации программы импортозамещения, разработке эффективных огнеупоров для металлургических агрегатов, в том числе современных волокнистых теплоизоляционных материалов, их эксплуатации в агрегатах черной металлургии рассказали: **Д. А. Коротаев** (А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев, Д. А. Коротаев, ОАО «Динур») в докладе «Огнеупорные материалы ОАО «Динур». Новые направления», **В. В. Скурихин** (А. П. Маргишвили, С. И. Гершкович, А. Н. Иксанова, И. Г. Белова, В. В. Скурихин, АО «Боровичский

и проблем материаловедения РАН, НИТУ МИСиС, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), НИИ химии Нижегородского государственного университета, Уральского федерального университета, Южно-Уральского государственного университета, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Московского государственного строительного университета, Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина, Российского университета кооперации, Башкирского государственного университета, Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса (Литва), «AGH» University Science and Technology (Польша); торговые дома, научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также зарубежные фирмы и их представительства в России.

комбинат огнеупоров») в докладе «Реализация программы импортозамещения», **А. Ю. Попов** (М. В. Краснянский, И. В. Егоров, А. Ю. Попов, ООО «Кералит») в докладе «Комплексные решения для монолитной рабочей футеровки сталеразливочных ковшей», **О. Ю. Данилова** (О. Б. Иванова, Н. В. Ушакова, О. Ю. Данилова, Д. В. Данилов, ОАО «Волжский абразивный завод») в докладе «Комплексная поставка карбидкремневых огнеупоров производства ОАО ВАЗ», **А. Ю. Мартянов** (А. Ю. Мартянов, С. Ю. Лебедев, А. В. Мамаев, ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «Морган ТермалКерамикс Сухой Лог») в докладе «Современные волокнистые теплоизоляционные материалы для эффективной высокотемпературной теплоизоляции элементов промышленных технологических агрегатов и их преимущества», **М. В. Хайченко** (А. Ю. Коржавин, А. В. Витовский, В. А. Мусевич, М. В. Хайченко, ООО «Торговый дом БКО») в докладе «Опыт эксплуатации огнеупоров АО БКО в АО

ОЭМК», **Т. Ю. Ермохина** (А. В. Амелин, А. В. Календа, Т. Ю. Ермохина, АО ЕВРАЗ ЗСМК) в докладе «Перспективные направления повышения стойкости сталеразливочных ковшей ККЦ № 2 АО ЕВРАЗ ЗСМК», **И. В. Фокин** (Ю. А. Пузырев, В. А. Райко, В. Н. Абакумов, И. В. Фокин, Э. А. Вислогузова, Д. В. Сушников, А. А. Котляров, С. А. Кимбар, ООО «Везувийс», АО ЕВРАЗ НТМК) в докладе «Инновационная конструкция стыка между отъемным днищем и нижним конусом для конвертеров АО ЕВРАЗ НТМК», **К. Г. Калика** (Э. Вебстер, А. А. Гончаров, К. Г. Калика, Ра-На-Ге, ООО «Энерготехсинтез») в докладе «Комплексный подход по увеличению стойкости рабочей футеровки сталеразливочных ковшей в АО ЕВРАЗ ЗСМК СП с применением материалов компании Ра-На-Ге», **Ю. С. Брехачев** (ПАО «Таганрогский металлургический завод») в докладе «Продление срока службы подины кольцевых печей ТПЦ». С докладом «Опыт работы отдела главного огнеупорщика ООО «Мечел-Материалы» выступил **А. М. Белоусов** (ООО «Мечел-Материалы»).

Доклад **И. В. Фокина**, тезисы докладов **А. Ю. Попова**, **М. В. Хайченко**, **Т. Ю. Ермохиной** и **Ю. С. Брехачева** опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 4 за 2018 г.

- О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятия — производители высококачественных огнеупорных изделий, в том числе с применением вспомогательных материалов, производители теплоизоляционных изделий, а также создатели современных сталеразливочных систем, оборудования для механической обработки огнеупоров, для комплексного анализа материалов в огнеупорной отрасли: **Д. Е. Смирнов** (ООО «Севен Рефракториз») в докладе «Опыт применения монолитных огнеупоров производства «Севен Рефракториз» в рабочем слое футеровки стен сталеразливочных ковшей», **А. А. Кондрукевич** (А. В. Гурский, М. М. Мазов, А. А. Кондрукевич, С. Н. Каракай, Н. С. Съёмщиков, Corwintec Europe Ltd, ЧАО «ЕВРАЗ ДМЗ», ООО «ВПО Сталь») в докладе «Комплексная футеровка главного желоба доменной печи», **Д. В. Рябый** (Г. Г. Немсадзе, Р. А. Джоджуа, А. Н. Смирнов, К. Н. Шарандин, Д. В. Рябый, ПАО «ЗНВКИФ» «GeneralInvestment Resources», Украина, Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН, Украина, GIR-ENGINEERING Ltd, Украина) в докладе «Универсальные фильтрующие системы как эффективный способ повышения качества металлопродукции», **А. А. Коростелёв** (А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков, А. Е. Сёмин, Г. И. Котельников, ООО «ВПО Сталь», НИТУ МИСиС) в докладе «Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке», **Э. О. Аймбетова** (Б. Н. Сатбаев, А. И.

Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев, Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан) в докладе «Перспективы использования шлаков металлургических производств для производства корундовой керамики», **Э. М. Манашева** (И. М. Шатохин, Э. М. Манашева, М. Х. Зиатдинов, И. Р. Манашев, ООО «НТПФ «Эталон») в докладе «Роль нитрида ферросилиция в повышении стойкости леточных масс», **И. В. Кушнерев** (И. В. Кушнерев, М. Б. Оржех, Б. Б. Либанов, С. А. Коротеев, А. А. Платонов, В. В. Плюхин, ООО «Группа «Магнезит») в докладе «Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада», **Р. Т. Латыпов** (ООО «Минимакс») в докладе «Разработка и применение молекулярного клея ООО «Минимакс» в огнеупорных материалах», **Н. А. Кедин** (И. В. Кормина, Н. А. Кедин, ООО «Полипласт-УралСиб») в докладе «Использование полимерного связующего в агломерации», **А. А. Косолапов** (А. А. Косолапов, М. В. Максимов, К. Лундгард, Р. Кимо, ООО «СкамолРус», Skamol A./S.) в докладе «Опыт эксплуатации плотной вермикулитовой теплоизоляции производства компании «Скамол» в сталеразливочном ковше после 1024 плавов», **С. Г. Мурат** (В. И. Золотухин, Е. И. Гордеев, Д. А. Провоторов, А. Г. Головкин, С. Г. Мурат, ООО НПП «Вулкан-ТМ») в докладе «Совершенствование производства систем непрерывной разливки стали и комплектующих огнеупоров НПП «Вулкан-ТМ», **С. И. Церман** (С. И. Церман, А. В. Беляков, ООО «Дельта» ГК «Адель», РХТУ имени Д. И. Менделеева) в докладе «Торцевой алмазный инструмент на базе «умных» сегментов для обработки хрупких материалов», **И. В. Шадеркин** (ООО «Ключевская обогатительная фабрика») в докладе «Комплексный анализ феррохромового шлака и способы его использования в промышленности», **А. П. Сергиенко** (ООО «ТТ Аналитика») в докладе «Решения ГК «Термо Техно» для элементного и фазового анализов в огнеупорной отрасли», **М. А. Мальков** (ООО «Мэйертон Инжиниринг») в докладе «Рециклинг огнеупоров».

Тезисы докладов **А. А. Кондрукевича**, **Д. В. Рябова**, **А. А. Коростелёва**, **Э. О. Аймбетовой**, **Э. М. Манашевой**, **И. В. Кушнерева**, **Р. Т. Латыпова** и **А. А. Косолапова** опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 4 за 2018 г.

- На конференции выступили известные ученые — д. т. н. **И. Д. Кашеев** (И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, Уральский федеральный университет) с докладом «Исследование процессов спекания керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения» и д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын** (В. А. Перепелицын, А. В. Яговцев, Уральский федеральный университет, ОАО «Динур») с докладом

«Термодинамические и кристаллохимические основы совершенствования огнеупоров», а также сотрудники институтов РАН и высших учебных заведений: **А. М. Столин** (А. М. Столин, П. М. Бажин, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН) с докладом «Новые возможности получения огнеупорных плит и слоистых композитов методами СВС», **А. О. Жигачёв** (Ю. И. Головин, А. О. Жигачёв, А. В. Умрихин, В. В. Родаев, НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г. Р. Державина) с докладом «Циркониевая керамика инженерного назначения на основе отечественного бадделита», **В. В. Козлов** (В. В. Козлов, С. А. Суворов, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)) с докладом «Оптимизация шлакового режима и стабилизация шлаков внепечной обработки стали для повышения ресурса огнеупорной футеровки», **Н. Е. Посаднова** (В. А. Абызов, Н. Е. Посаднова, Южно-Уральский государственный университет (НИУ)) с докладом «Фосфатный жаростойкий клей и ячеистый бетон на основе алюмосиликатных промышленных отходов», **Р. Стонис** (Р. Стонис, В. Антонович, Р. Борис, Р. Шукис, Е. Витек, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва) с докладом «Исследование модифицированного жаростойкого бетона в зависимости от сорта шамотного заполнителя», **В. Синельников** (В. Синельников, Д. Калиш, «AGH» University Science and Technology, Польша) с докладом «Экспериментальное определение химического состава шлака и огнеупорной футеровки кислородного конвертера».

Тезисы докладов В. А. Перепелицына, А. М. Столина, А. О. Жигачёва, В. В. Козлова, Н. Е. Посадновой, Р. Стониса и В. Синельникова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 4 за 2018 г.

• Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся новейших разработок в области огнеупорных материалов, эксплуатации огнеупорных материалов в сталеразливочных и промежуточных ковшах, снижения вредных выбросов при внепечной обработке металла, а также проблем получения высококачественных бетонов: «Компания «Греческий магnezит»: успех, построенный на надёжности» (**Т. Демитриос**, компания GRECIAN MAGNESITE, S.A., Греция), «Партнёрство Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramic в производстве огнеупоров на основе диоксида циркония» (**Т. Лейтцель**, ООО «Циркоа-РУС», Zircoa Inc., США, Dyson Technical Ceramics, Великобритания), «Монолитная футе-

ровка сталеразливочных ковшей. Особенности эксплуатации» (**Л. М. Аксельрод**, VGH Viktoria Garten Hüttenindustriebedarf, AG, Германия), «Опыт применения огнеупорных материалов в промежуточных ковшах» (**Р. Чапка**, Zakłady Magnezytowe Ropczyce, S.A., Польша), «Технология применения сухих терморективных смесей для рабочей футеровки промежуточного ковша» (**Р. Фехнер**, Weerulin GmbH, Германия), «Оценка потенциала снижения выбросов CO₂ при внепечной обработке металла» (**А. А. Герасев**, RHI, Австрия), «Как добиться устойчивого поведения бетонов?» (**С. Клаус**, Almatis GmbH, Германия), «Влияние состава и свойств огнеупорных бетонов на процесс их сушки» (**П. С. Гудовских**, Imerys Aluminates, Франция), **Н. Н. Герасименко** (АК «И-Глобалэдж Корп., Япония) был сделан доклад «Реализация рентгенофлуоресцентного анализа огнеупоров в соответствии с ГОСТ Р 55410–2013».

Тезисы докладов Т. Лейтцеля, Л. М. Аксельрода, Р. Фехнера и П. С. Гудовских опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 4 за 2018 г.

• С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции — Л. М. Аксельрод. На конференции зарегистрированы 254 участника. В конференции приняли делегации России, Украины, Казахстана, а также из Германии, Греции, Японии, США, Франции, Австрии, Польши, Египта, Финляндии. Всего было заслушано 45 докладов. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» пришло 103 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 4 за 2018 г. Презентации некоторых докладов будут представлены на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru в разделе «Размещение материалов конференции». Доклады, поступившие от авторов в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала.

По окончании конференции были подведены итоги конкурса «Инженеры будущего». Участникам конкурса были вручены грамоты и ценные подарки. Диплом первой степени получил Е. А. Агапов (аспирант НИТУ МИСиС), второй степени — Э. М. Манашева (НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск). ■

Получено 21.04.18

© Г. Г. Гаврик
(ООО «Функциональные наноматериалы»), 2018 г.
Фото — Т. П. Кошкина
(ООО «Функциональные наноматериалы»)



М. Р. Филонов



Л. М. Аксельрод



М. Ю. Турчин



А. М. Белоусов



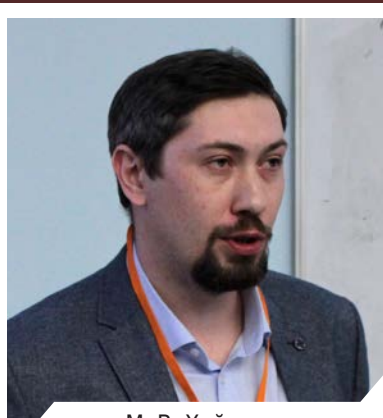
Т. Ю. Ермохина



К. Г. Калика



Д. А. Коротаев



М. В. Хайченко



А. Ю. Попов



С. Клаус



А. С. Патраков



П. С. Гудовских



Р. Фехнер



Д. Крутиков



С. Г. Мурат



А. А. Герасев



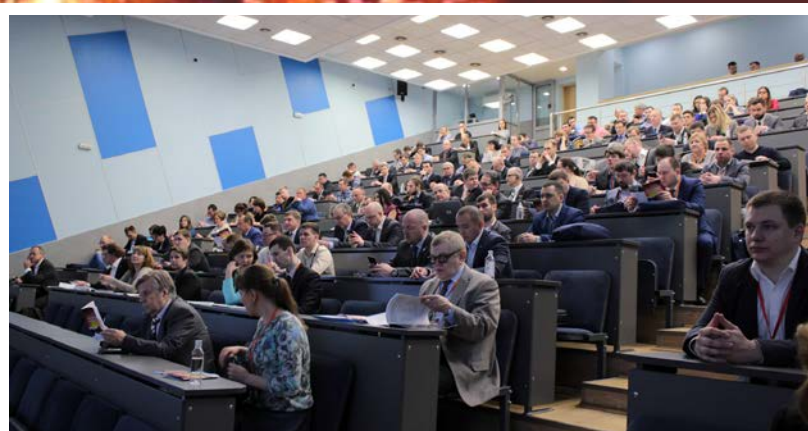
И. В. Фокин



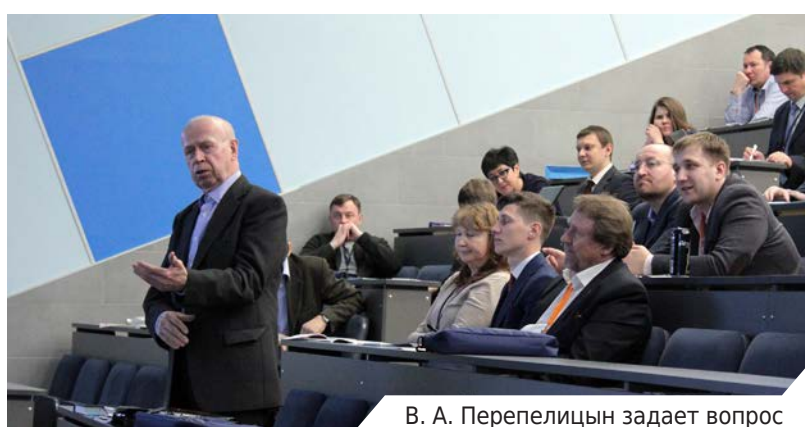
А. А. Коростелёв



Р. Чапка



М. А. Мальков



В. А. Перепелицын задает вопрос



Р. Стонис



Д. В. Рябый



Т. Димитриос



А. Ю. Мартъянов



А. А. Косолапов



Т. Лейцель



А. М. Столин



Н. А. Кедин



И. Д. Кашеев



В. В. Скурихин



И. В. Шадеркин



А. А. Кондрукевич



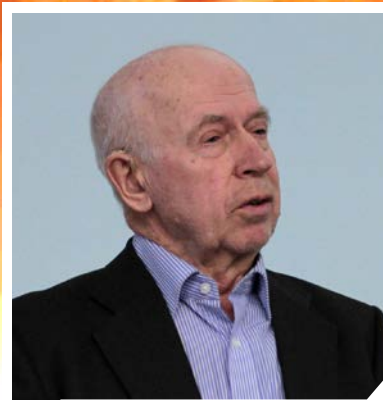
И. В. Кушнерев



Ю. С. Брехачев



В. В. Козлов



В. А. Перепелицын



А. П. Сергиенко



О. Ю. Данилова



В. Синельников



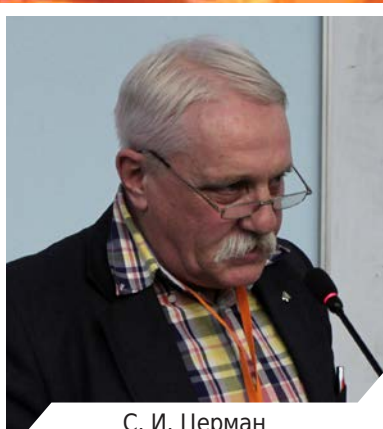
Э. М. Манашева



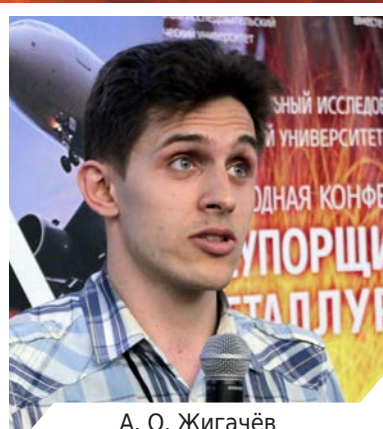
Э. О. Аймбетова



Р. Т. Латыпов



С. И. Церман



А. О. Жигачёв



Н. Е. Посаднова



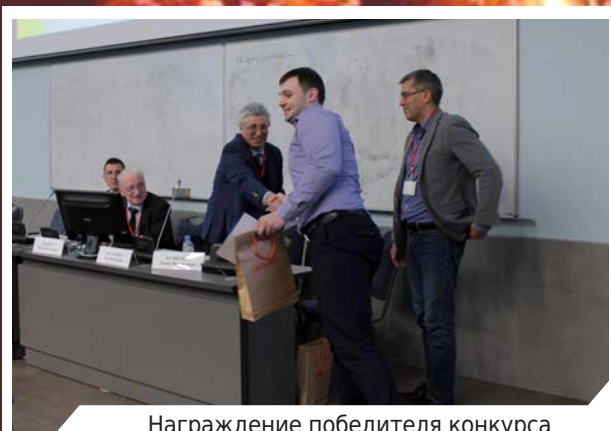
В. А. Плотников



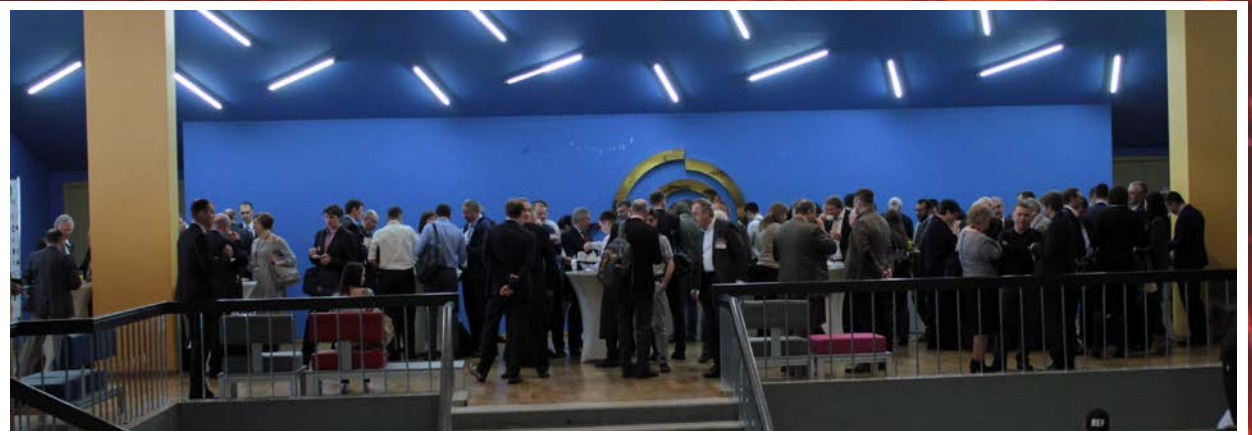
Подведение итогов конференции

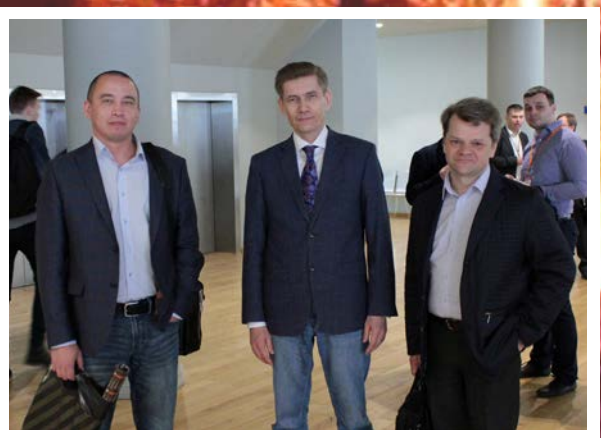
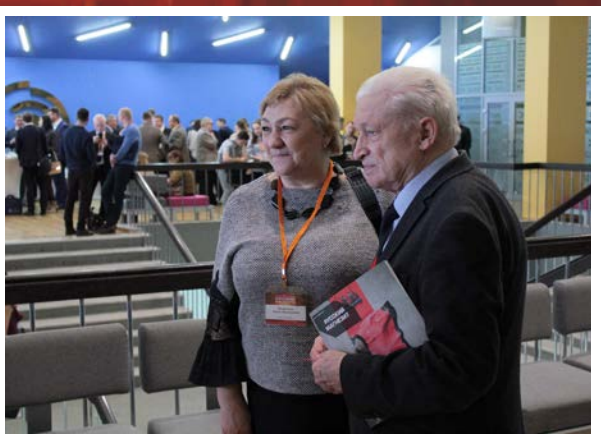


Награждение победителя конкурса



Награждение победителя конкурса





ABSTRACTS

UDC 621.746.047:669.054.2

Improvement of the metal casting process and refractory equipment design in the intermediate ladle – open jet – the continuous billet caster mold's installation

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Filatova O. A., Tochilkin Viktor V. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 3–7.

The steel flow and refractory arrangement of the intermediate ladle (IL) – open jet (OJ) – continuous casting machine (CCM) mold's installation are regarded in the article. The specifics of the metal flow controlling are mentioned. The structural features of the continuous billet caster which maintain the effective metal flowing through the IL – OJ – CCM mold installation are presented. The improving of the installation design allows the expedient metal flows and provides the billets' quality upgrading. Ill. 5. Ref. 15.

Key words: continuous casting machine, intermediate ladle, mold, mathematical simulation, metal flows, refractory equipment.

UDC 666.3.621.74

The refractory composites on base of the pyrophyllite raw materials

Shayakhmetov U. Sh., Shayakhmetov A. U., Zakharov A. V., Khamidullin A. R., Gazizova A. T. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 8–13.

The results of the physical and chemical investigation of the pyrophyllite from the Bashkortostan Republic's Kul-Yurt-Tau deposition are shown in the article. The features of the strengthening, of the structure as well as the hardening kinetics were defined for the refractory composite on base of quartz-pyrophyllite primary stuff. Ill.8. Ref. 29. Tab. 2.

Key words: quartz-pyrophyllite stock (QPS), infrared spectra, hardening kinetics, composite strengthening, deformation, creep.

UDC 622:686:622.355.1

Pipeline pneumatic conveyor with using the container's kinetic energy

Davydov S. Ya., Valiev N. G., Tauger V. M., Kazakov Yu. M., Volkov E. B. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 14–17.

The implementation of the complex pipeline pneumatic conveyor becomes possible when employing the spherical containers (capsules) which enable the using of the downward rolling to decrease the energy consumption. On the vertical sections along the track it is viable to chute containers by gravity. The mathematical formulation for the spherical container's downward rolling and its moving down by gravity is given in the article. Ill. 4. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: pipeline pneumatic conveyor, spherical container, track, chute.

UDC 666.3.621.74

The refractory compositions designing for the highly-heat-resistant ceramic products in the foundry practice

Varfolomeev M. S., Shcherbakova G. I. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 18–23.

The sintering peculiarities of the ceramic materials which had been prepared by means of semidry pressing are investigated in the article. The fillers were the yttrium oxide Y_2O_3 and the fused corundum $\alpha-Al_2O_3$, the bonding phase was the aluminosilicate addition either pure or modified by the yttrium and magnesium compounds. We investigated the processes occurring at the examined ceramics sintering at different temperatures and their influence on the obtained ceramics properties. The phase composition, the thermal and mechanical properties of the test samples at 1500 °C are presented. The produced test ceramic crucibles have advanced thermal resistance and stability against the thermal cycling. The possibility is regarded to use the developed ceramic crucibles for melting and casting of the chemically reactive highly-heat-resistant metals and alloys. Ill. 5. Ref. 14.

Key words: ceramic products, foundry crucibles, elementoxide polymers, investment pattern foundry, fused corundum.

UDC 666.3:661.665.1]:538.911

The structure and phase condition's evolution in the silicon carbide ceramics surface layer under the electron-beam treatment

Ivanov Yu. F., Khasanov O. L., Petyukevich M. S., Polissadova V. V., Bikbaeva Z. G., Teresov A. D., Kalashnikov M. P., Tolkachev O. S., Kuzichkin E. E. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 24–28.

The elemental constituents, phase composition and substructural evolution were investigated in the article in the silicon carbide ceramics surface layer which was subjected to the intense pulsed electron beam the density of the electron beam being varied. It was shown that the ceramic layer surface's structure and phase conditions were controlled by the electron beam characteristics. The SiC-ceramics surface layer nanostructuring was detected and the electron beam treatment conditions which lead to this effect were defined. Ill. 6. Ref. 11.

Key words: silicon carbide ceramics, electronic beam, surface layer, polytypes.

UDC 666.3:615.453.2(549.641)

Synthesis and thermal properties of the nano- and macro-crystalline $Bi_5FeTi_3O_{15}$ ceramic materials

Lomanova N. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 6. — P. 29–33.

The synthesis conditions' influence on the development, thermal behavior, and sintering characteristics was investigated for the nano- and macro-crystalline $Bi_5FeTi_3O_{15}$ ceramic materials which had the structure of the perovskite-like four-layered Aurivillius phase. It was shown that the beginning of grains sintering is consistent with the beginning of the surface phase melting, given that the surface phase composition can be governed by the initial mixture's chemical composition changing. The temperatures of crystallization, phase transition, decomposition, sintering activation were defined, as well as the thermal coefficient of the linear expansion of the produced materials was determined. Ill. 4. Ref. 15. Tab. 2.

Key words: perovskite-like oxides, Aurivillius phases, multiferroics, nanocrystals, ceramics.

UDC 666.948.4(498)

Non-traditional aluminous binders: composition — properties correlations

Amareanu M., Melita L. // New Refractories. — 2018. — No 6. — P. 34–40.

The paper approaches the synthesis mechanisms, the hydration processes of several super-refractory calcia baria aluminous cements and their behavior in concretes. The studies concern the complex hardening processes of C_2BA_4 , $CA_2-C_2BA_4$ binding systems, and $CA_2-C_2BA_4-SS_{CA-BA}$ binding system, thermic treated at different temperatures, time of 2 hours. For the selected compositions, the compounds reactivity and the nature of obtained hydrates were assessed. Information regarding the synthesis and the degree of mineralogical compounds hydration were obtained by X-ray diffraction. Concretes were prepared with 15 % cement, mass percent, and 85 % tabular alumina-aggregate. On these concretes, from carried out investigations, it was found that the studied cements develop binding properties when the adequate mineral compositions are obtained. Ill. 3. Ref. 26. Tab. 6.

Key words: calcia baria aluminous cements, super-refractory aluminous cements, synthesis process mechanism, conversion level of hydration.

UDC 661:621.742.48

The inorganic bond preparation for the cold-hardening mixtures

Aung Khtut Tkhu, Zakharov A. I. // New Refractories. — 2018. — No 6. — P. 41–45.

The sodium silicate solution (liquid glass) was prepared to be used as the inorganic bond for the cold-hardening refractory mixtures for the metal mould casting. The source of the silicon oxide was the rice production wastes namely the rice hulls. Several methods were regarded for the liquid glass synthesis and the characteristics of the obtained liquid glasses are presented. Ill. 2. Ref. 26. Tab. 4.

Key words: liquid glass, cold-hardening mixtures, inorganic bond.

UDC 669.715.018.8-492.2

Structure and phase composition of the powder prepared out of the chemically dispersed aluminum-molybdenum alloy

Tarasovskii V. P., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Vasin A. A., Rybal'chenko V. V., Sidortsova O. L. // New Refractories. — 2018. — No 6. — P. 46–49.

The microstructure and phase composition's features were discussed for the powders prepared out of the

chemically dispersed aluminum-molybdenum alloy with 10 wt. % of molybdenum in the caustic soda, after the heat treatment at 1250 °C during 90 min. It was concluded that the heat treatment resulted in the considerable phase and structural transformation in the powder, and was the necessary stage of its treatment before the sintering. Ill.4. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: aluminum-molybdenum alloy (alloy Al-Mo), chemical dispersion, allowed nanopowders, gibbsite, sodium molybdate.

UDC 621.924.93:666.3

The surface relief pattern influence on the strain-stress state of the Si_3N_4 -ceramics' basic structure elements under the steady-state heat transfer

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Mel'nik Yu. A. // New Refractories. — 2018. — No 6. — P. 50–54.

The regularities of the relief pattern and thermal load influence on the temperature and stress intensity was determined for the nitride ceramics basic structural components located in its surface layer. It was proposed to use these regularities to the design-technology data basis development for the engineering and manufacturing of the ceramic hardware and tools. Ill.4. Ref. 30. Tab. 2.

Key words: nitride ceramics, developed relief pattern, smoothed relief pattern, thermal flow, stress intensity.

UDC 533.6:628.5

The investigation of the air flow distribution swirling by the rotating suction cylinder

Gol'tsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A., Khodakov I. V. // New Refractories. — 2018. — No 6. — P. 56–60.

The improvement of the local exhaust ventilation consists in the emission and pollution agents' concentration at the electrical power minimum expenses. The using of the rotating exhaust cylinder in the aspiration hoods can result in the reduction of both the dust loss into the aspiration system and the dust aerosol transportation costs in the air transfer ducts. We investigated the air flow velocity distribution near the rotating exhaust cylinder depending on the rotation frequency and vented air consumption. The obtained results can be applied when the local closed exhaust hoods designing, that is the designing of the aspiration hoods with the dust-collecting chambers. Ill. 6. Ref. 16.

Key words: local exhaust ventilation, rotating exhaust cylinder.

В статье Ю. Е. Пивинского, П. В. Дякина «Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 2», опубликованной в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2018 г. на с. 24, в левой колонке, в конце второго абзаца вместо формулы « $P_p = m_{SiC}/1,5$ » следует читать: « $P_p = 0,5 \cdot m_{SiC}$ ».