



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

9

СЕНТЯБРЬ 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) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@isis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 18.08.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Дзюзер В. Я. Служба огнеупоров в варочном бассейне высокопроизводительной стекловаренной печи.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Таугер В. М., Макаров Н. В. Повышение эффективности крутонаклонного ленточного конвейера для перемещения сыпучих материалов....10

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Дякин П. В., Пивинский Ю. Е., Колобов А. Ю. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 3.....14

Бабаханова З. А., Арипова М. Х. Высокоогнеупорные алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы на шпинельной связке.....23

Иванов Д. А., Ситников А. И., Вальяно Г. Е., Бородин Т. И., Шляпин С. Д. Получение пористой керамики на основе Al_2O_3 в результате зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания алюминиевого порошка ПАП-2.....28

Богданов С. П., Сычев М. М., Лебедев Л. А. Изменение структуры 3D-керамики на основе Al_2O_3 в процессе спекания.....35

Шарма П., Дабра В., Шарма С., Хандуя Д., Шарма Н., Шарма Р., Сайни К. Микроструктура и свойства гибридных композитов AA6082/(SiC + графит).....40

Ворожбиан Р. М., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Жаростойкие бетоны на основе глиноземистого цемента из некондиционного сырья.....47

Пундиене И., Пранцкевичене И., Клигис М., Кайрите А., Гирскас Г. Влияние добавки ценосфер на свойства жаростойкого легковесного бетона.....52

Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 9. Физико-технические свойства пористых корундовых гранул и засыпок на их основе.....58

Тарасовский В. П., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Васин А. А., Кормилицин М. Н. Сравнительный анализ показателей подвижности и уплотняемости шлифпорошков F240 разных производителей.....61

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю. Выбор керамических инструментов на стадии технологической подготовки производства с учетом их эксплуатационных характеристик.....65

Abstracts.....73

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Dzuzer V. Ya. The refractory materials' service in the melting tank of the highly-efficient glass-melting furnace.....3

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Tauger V. M., Makarov N. V. The efficiency upgrading of the high angle belt bulk conveyor.....10

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Dyakina P. V., Pivinskii Yu. E., Kolobov A. Yu. Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 3.....14

Babahanova Z. A., Aripova M. H. Highly-refractory spinel-bonded alumina-periclase-carbonaceous ceramic materials.....23

Ivanov D. A., Sitnikov A. I., Val'yano G. E., Borodina T. I., Shlyapin S. D. The Al_2O_3 porous ceramic's preparation due to the zonal densification during the sintering of the powder blanks out of the finely dispersed alumina powder PAP-2's combustion end products.....28

Bogdanov S. P., Sychev M. M., Lebedev L. A. The Al_2O_3 -3D-ceramics' structure changing when sintering.....35

Sharma P., Dabra V., Sharma S., Khanduja D., Sharma N., Sharma R., Saini K. Investigation on microstructural, physical and mechanical properties of AA6082/(SiC + Graphite) hybrid composites.....40

Vorozhbiyan R. M., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Refractory concrete based on alumina cement out of low-grade raw materials.....47

Pundiene I., Prantskevichiene I., Kligis M., Kairite A., Girskas G. The influence of the cenospheres addition on the heat-resistant lightweight ceramics.....52

Sokov V. N. Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 9. Physical and technical properties of the porous corundum pellets and of the pellets-based filling materials.....58

Tarasovskii V. P., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Vasin A. A., Kormilitsin M. N. The consistency factors' and compression ratios' comparative analysis for the F240 micro-grids of different producers.....61

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. The choice of the ceramic tools in course of the performance-oriented technology process planning.....65

Abstracts.....73

Д. т. н. В. Я. Дзюзер (✉)

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

УДК 666.76:666.1.031.22

СЛУЖБА ОГНЕУПОРОВ В ВАРОЧНОМ БАСЕЙНЕ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Приведены параметры работы высокопроизводительных стекловаренных печей тарного стекла. Определены условия службы футеровки варочного бассейна при удельном сьеме 2,5–3,0 т/(м²·сут) и удельной выработке стекла за кампанию печи 7000–8000 т/м². Даны рекомендации по применению плавленоолитых бадделеитокорундовых и вибролитых спеченных хромалюмоциркониевых огнеупоров в конструктивных элементах ванны.

Ключевые слова: стекловаренная печь, варочный бассейн, футеровка, бадделеитокорундовые огнеупоры, хромалюмоциркониевые огнеупоры, коррозионная стойкость.

При проектировании современных стекловаренных печей тарного стекла в качестве основного параметра рассматривают суммарную выработку стекломассы с 1 м² площади варочного бассейна (т/м²). Этот параметр определяют произведением удельного сьема стекломассы с 1 м² площади ванны в сутки [т/(м²·сут)] на кампанию печи (сут). В зарубежной практике среднестатистическая суммарная удельная выработка составляет 7000 т/м². Она достигается при среднем удельном сьеме 2,8 т/(м²·сут) и кампании печей до 6–8 лет. На лучших печах суммарная удельная выработка стекла превышает 10000 т/м², что обеспечивается кампанией печей 8–10 лет и удельным сьемом 3,0–3,5 т/(м²·сут). В отечественной практике известны примеры кампании печей до 10 лет. Как правило, этот показатель достигается в результате проведения промежуточных ремонтов футеровки варочного бассейна и удельном сьеме стекломассы 2,0–2,4 т/(м²·сут). В результате средняя суммарная удельная выработка стекла составляет 5000–6000 т/м².

Несоответствие основного параметра технической эффективности отечественных печей зарубежному уровню, как правило, предопределено качеством проектных решений. Стремление к удешевлению проекта приводит к необоснованным финансовым потерям в про-

цессе эксплуатации. В то же время современный дизайн печей не является гарантией экономической эффективности, если футеровка печных ограждений, и прежде всего варочного бассейна, не соответствует заявленным техническим параметрам печи. Для достижения продолжительной кампании печей при высоком удельном сьеме стекломассы первостепенное значение имеет выбор рациональной структуры футеровки ванны. В прикладном плане признаком рациональной структуры является ее равномерный износ в течение кампании печи при заданных параметрах удельного и суммарного удельного сьема. Рассмотрим условия службы и структуру футеровки варочного бассейна печей тарного стекла, рассчитанных на удельный сьем 2,5–3,0 т/(м²·сут) и суммарную выработку стекла 7000–8000 т/м².

Кампанию стекловаренных печей тарного стекла лимитирует износ боковых стен ванны и перекрывных брусьев протока (рис. 1), футеровку которых выполняют плавленоолитыми бадделеитокорундовыми изделиями, изготовленными методом окислительной плавки [1]. В основу состава бадделеитокорундовых огнеупоров положены фазовые отношения компонентов в системе Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂; отсюда происходит альтернативное название огнеупоров — алюмоциркониевосиликатные (AZS). Применение AZS-огнеупоров обусловлено их высокими механической прочностью (200 МПа) и огнеупорностью (1700 °С), а также высокой коррозионной стойкостью в расплаве натрий-кальцийсиликатного стекла [2].

Коррозионная стойкость окислированных AZS-огнеупоров зависит от многих факторов [2–4]. К их числу относят содержание ZrO₂ (33,



В. Я. Дзюзер
E-mail: vdzuser@yandex.ru

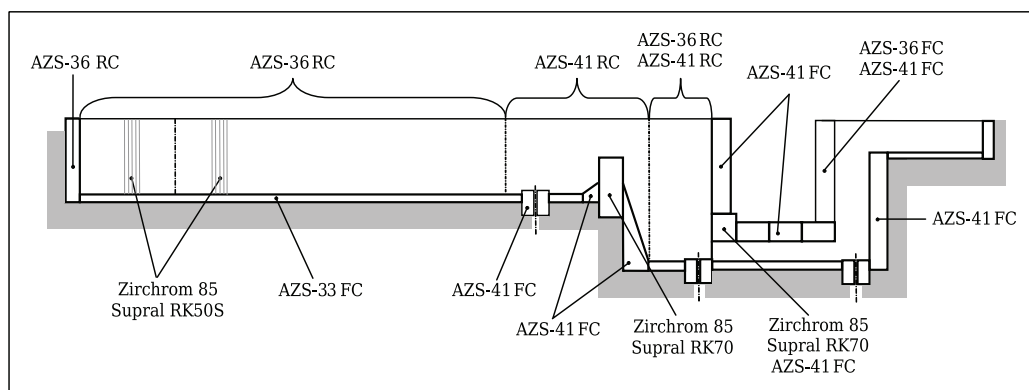


Рис. 1. Структура футеровки варочного бассейна стекловаренной печи

36 и 41 мас. %) и кажущуюся плотность. При высоких температурах (1550 °C) коррозионная стойкость изделий AZS-36 и AZS-41 в 1,1 и 1,3 раза соответственно превышает стойкость изделий марки AZS-33. При 1350–1400 °C содержание ZrO_2 не оказывает существенного влияния на коррозионный износ огнеупора [3].

Плотность изделий зависит от количества ZrO_2 и способа заливки расплава в форму. Для футеровки варочного бассейна используют изделия с редуцированной усадочной раковинной (RC) и полнотелые изделия без усадочной раковины (FC). Наименьшую плотность (3,7 т/м³) имеют изделия марки AZS-33 FC, наибольшую (4 т/м³) — блоки из AZS-41 FC. Очевидно, что стоимость AZS-огнеупоров возрастает с увеличением содержания ZrO_2 и плотности. В частности, стоимость огнеупора AZS-41 FC в 1,5 раза выше, чем у AZS-33 FC. Общими требованиями к качеству AZS-огнеупоров являются их однородная текстура и окислительный процесс плавления шихты. Этим условиям удовлетворяют огнеупоры SEFPRO, REFEL, MOTIM и других фирм.

В боковых стенах ванны максимальный износ огнеупоров наблюдается в горизонтальном направлении на уровне зеркала стекломассы. Растворение огнеупора в расплаве — это типичный гетерогенный процесс, протекающий на границе раздела твердой (огнеупор) и жидкой (расплав) фаз. При этом лимитирующей стадией процесса является диффузия расплава к реакционной зоне и отвод продуктов коррозии в жидкую фазу. Это означает, что наибольшее сопротивление массопереносу при растворении огнеупора создает диффузионный пограничный слой на его поверхности. При этом можно считать, что на границе с твердым телом жидкая фаза соответствует насыщенному раствору. Тогда движущей силой процесса диффузии является разность содержания растворенного вещества в насыщенном растворе (равновесная концентрация c^* , кг/м³) и в объеме жидкой фазы (текущая концентрация c , кг/м³): $\Delta c = c^* - c$.

Кинетику процесса растворения можно описать уравнением [5]

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta F \Delta c, \quad (1)$$

где M — масса растворенного вещества, кг; τ — время, с; β — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с; F — площадь контактной поверхности твердого тела, м².

В случае мелких частиц, для которых число Рейнольдса $\leq 0,2$, значение β определяют из условия

$$Nu_m = 2r\beta/D = 2,$$

из которого следует, что

$$\beta = D/r, \quad (2)$$

где Nu_m — диффузионное число Нуссельта; D — коэффициент молекулярной диффузии растворенного компонента в жидкой фазе, м²/с; r — радиус частиц, м.

С учетом выражения (2) уравнение (1) имеет вид

$$-\frac{dM}{d\tau} = \frac{D}{r} F \Delta c. \quad (3)$$

При замене радиуса частиц на толщину диффузионного пограничного слоя выражение (3) преобразуется в известную формулу Навье – Нернста [6, 7]:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{D}{\delta_N} F \Delta c, \quad (4)$$

где $dM/d\tau$ — скорость разъедания огнеупора, кг/с; δ_N — толщина диффузионного слоя Нернста, м.

В формуле (4) влияние температуры на скорость растворения огнеупора ($dM/d\tau$) учитывают через температурную зависимость коэффициента молекулярной диффузии, формализованную, например, известными уравнениями Аррениуса или Стокса – Эйнштейна. В качественной интерпретации эта зависимость может быть выражена соотношением $D \sim D_0 T^{1,5}$ или $D \sim D_0 T^{1,75}$ (D_0 — предэкспоненциальный множитель) [5], из которого следует, что чем выше температура

стекломассы, тем выше скорость растворения огнеупора. В свою очередь, величина δ_N зависит от скорости конвекции. Чем она больше, тем меньше толщина диффузионного слоя и выше скорость коррозии огнеупора. Таким образом, скорость коррозии огнеупора находится в прямой зависимости от удельного сжема стекломассы, увеличение которого предполагает повышение температуры варки и скорости стекла в поверхностном слое конвекционных потоков [8, 9].

Из практики известно, что износ окружки боковых стен (на уровне зеркала стекломассы) по периметру ванны не является равномерным. Наибольшей коррозии подвержены участки стен, контактирующие с расплавом, нагретым до температуры выше 1400 °С. Причем повышение температуры стекла на каждые 50 °С приводит к удвоению скорости коррозии огнеупора [3]. Понятно, что для футеровки высокотемпературных участков ванны (1400–1550 °С) обосновано применение изделий марки AZS-41. Для других участков представляется возможным использовать огнеупоры с меньшим содержанием ZrO_2 .

Таким образом, при выборе марки AZS-огнеупора с различным содержанием ZrO_2 следует исходить из распределения температуры на поверхности ванны при заданной величине удельного сжема стекломассы. Понятно, что подобная информация может быть получена только математическим моделированием тепловой работы печей [9]. Используем результаты моделирования тепловой работы стекловаренной печи с подковообразным пламенем производительностью 280 и 320 т/сут [10, 11]. Печь предназначена для варки окрашенного тарного стекла. Глубина ванны в зонах варки и освещения 1,2 и 2,0 м соответственно. Печь отапливается природным газом с низшей рабочей теплотворной способностью 8000 ккал/м³ без применения дополнительного электроподогрева стекломассы. Расчеты выполнены для оптимальной длины факела, равной длине рабочего пространства печи, и температуры подогрева воздуха 1300 °С. При 280 т/сут удельный сьем стекла и удельный расход теплоты равны соответственно 2,55 т/(м²·сут) и 1090,0 ккал/кг [10], при 320 т/сут — 2,92 т/(м²·сут) и 1000 ккал/кг [11].

Двумерные поля температур поверхности ванны, приведенные в публикациях [10, 11], аппроксимированы одномерными зависимостями (рис. 2). При удельном сжеме 2,55 т/(м²·сут) распределение температуры по длине ванны характеризуется средней и максимальной температурой 1380 и 1494 °С соответственно. Средняя температура поверхности стекломассы в зонах варки и освещения равна 1374 и 1391 °С соответственно. При удельном сжеме 2,92 т/(м²·сут) средняя и максимальная температура поверхности ванны повышается до 1412 и 1518 °С соответственно. Как следствие, средняя температура

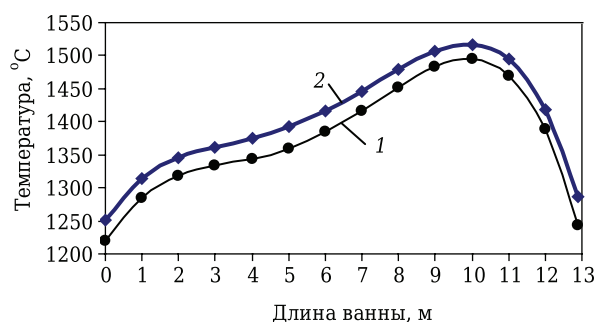


Рис. 2. Распределение температуры поверхности стекломассы по длине ванны: 1 — удельный сьем 2,55 т/(м²·сут); 2 — то же 2,92 т/(м²·сут)

поверхности в зонах варки и освещения повышается до 1405 и 1427 °С соответственно.

Обратимся к структуре футеровки варочного бассейна. Кладку боковых стен ванны выполняют однорядным (без горизонтальных швов) палисадным брусом толщиной 250 мм. Плотность вертикальных швов обеспечивают алмазной шлифовкой боковых поверхностей блоков. Как правило, футеровку боковых стен зоны варки выполняют изделиями AZS-36 RC, зоны освещения — изделиями AZS-41 RC [1]. В то же время результаты расчета температуры поверхности ванны (см. рис. 2) свидетельствуют о том, что применение огнеупора AZS-41 RC может быть ограничено участком стены (длина ~ 2 м), примыкающим к блокам барботажа и переливного порога (см. рис. 1). Остальная часть ванны может быть выполнена огнеупорами AZS-37 RC. Правильность выбора этих огнеупоров подтверждает опыт эксплуатации стекловаренных печей № 1 и 2 Орехово-Зуевской стекольной компании, предназначенных для варки темно-зеленого и коричневого стекла с максимальной производительностью 260 т/сут. Показатели работы печей приведены в монографии [9].

Печь № 1 была остановлена для замены двух средних перекрывных блоков протока после 8,5 года эксплуатации и производства 653000 т стекла. Суммарный удельный сьем за этот период работы составил 6377 т/м². Ремонт протока производился с частичным сливом стекломассы и снижением температуры в печи до 1200 °С. Это позволило визуально оценить износ окружки боковых стен ванны. Несмотря на работу печи в широком диапазоне удельного сжема стекломассы [2,2–2,5 т/(м²·сут)] окружка имела равномерный износ (большой в зоне освещения) без видимых раковин на поверхности брусьев и их стыков. Остаточная толщина боковых стен по уровню зеркала стекломассы позволила продлить кампанию печи на 1,5 года и довести суммарную удельную выработку стекла до 7500 т/м². Следует отметить, что последующая остановка печи не была связана с физическим состоянием ее футеровки. В печи № 2 удельный сьем стекло-

массы находился в пределах 2,1–2,4 т/(м²·сут). В течение 10-летней эксплуатации футеровка ванны и протока не подвергалась горячему ремонту.

Служба огнеупоров в горизонтальном протоке печей № 1 и 2 различалась температурой стекломассы и скоростью ее движения. В печи № 1 максимальная температура стекла на выходе из протока достигала 1350 °С, скорость при максимальном удельном съеме была равна 5,1 мм/с. В печи № 2 температура стекломассы в протоке не превышала 1330 °С при максимальной скорости 4,7 мм/с. Приведенные параметры являются типичными для печей с удельным съемом стекломассы до 2,5 т/(м²·сут).

Состояние конструктивных элементов протока печи № 1 после 8,5 года эксплуатации характеризуется разной степенью износа. Наименьший износ (не более 15 % толщины) имеют опорные блоки под перекрывными брусьями, изготовленные из огнеупоров AZS-36 RC плотностью 3,75 т/м³. Эксплуатационную целостность сохранили вертикальные боковые поверхности протока. Передняя, обращенная к ванне стенка протока выполнена из огнеупоров AZS-41 FC. Ее коррозионный износ на уровне зеркала стекломассы не превышает 50 % толщины бруса, что соответствует износу окружки по периметру ванны. Задняя, обращенная к выработочному каналу стенка протока, выполненная из огнеупоров AZS-36 RC, имеет равномерный износ по высоте брусьев. При этом остаточная толщина брусьев составляет не менее 70 % от первоначального размера. Величина коррозионного износа вертикальных поверхностей протока соответствует среднестатистическим данным для печей тарного стекла [2].

Наибольшей коррозии были подвержены перекрывные брусья протока, выполненные из огнеупоров AZS-41 FC. Проектная толщина первого, обращенного в ванну бруса составляла 425 мм. В результате коррозии нижняя поверхность бруса имела характерный арочный профиль. Остаточная толщина бруса, определенная по верхней точке арки, не превышала 150 мм. Последующие три блока имели начальную толщину 325 мм. Их коррозионный износ приближался к 95 %. Поэтому продолжительное аварийное отключение воздушного охлаждения наружных поверхностей брусьев привело к утечке стекломассы из протока. Правоммерно предположить, что разрушение средних перекрывных брусьев во многом обусловлено износом первого, обращенного в ванну бруса, в результате чего коррозионному воздействию расплава были подвержены как нижняя поверхность средних брусьев, так и боковая.

Интенсивный износ перекрывных брусьев протока обусловлен в основном вертикальной ячеистой коррозией, под которой понимают вертикально вверх направленное сверлящее разъедание огнеупора газовым пузырьем [12, 13].

Скорость вертикальной ячеистой коррозии перекрывных блоков протока в 1,3–1,6 раза выше скорости коррозии окружки ванны [2]. Сверлящее разъедание начинается с момента захватывания (или выделения) газового пузырька трещиной, сколом или порой нижней поверхности огнеупора [3, 14]. Источником образования пузырей в протоке является огнеупор, поэтому его склонность к пузыреобразованию в контакте с расплавом является важнейшей эксплуатационной характеристикой материала. Для ее количественной оценки огнеупоры подвергают лабораторному тестированию. По шкале 0–10 наиболее низкий индекс пузыреобразования при 1180 °С имеют высококачественные оксидированные полнотелые AZS-огнеупоры. Например, для огнеупора фирмы SEFPRO марки ER 1711 RT (41 % ZrO₂) он равен 1–2 [14].

При конструировании протока следует учитывать режимные параметры расплава, влияющие на эксплуатационный износ огнеупоров. Отмечается [2], что скорость вертикальной ячеистой коррозии в основном определяется температурой расплава и практически не зависит от производительности печи, т. е. скорости движения стекла в канале. В то же время коррозию перекрывных брусьев протока связывают [4, 14] с воздействием как высоких температур, так и активных конвективных потоков стекла в канале. Другими словами, коррозионный износ огнеупора обусловлен сочетанием вертикальной ячеистой коррозии с химическим взаимодействием огнеупора с расплавом, интенсивность которого возрастает с увеличением скорости движения стекломассы. Несмотря на то что зависимость скорости коррозии перекрывных брусьев протока от режимных параметров расплава носит качественный характер, она представляет полезной для проектирования протока.

Практика свидетельствует, что достижение суммарной удельной выработки стекла, превышающей 7000 т/м², при использовании перекрывных блоков протока, изготовленных из плавнелитого бадделитокорундового огнеупора, является проблематичным. Поэтому в качестве альтернативы плавнелитым AZS-огнеупорам рассматривают хромсодержащие огнеупоры. Химическая инертность и устойчивость оксида хрома к воздействию агрессивных силикатных расплавов послужили основой для создания спеченных керамических огнеупоров, базирующихся на четверной системе Cr₂O₃–Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂ (см. таблицу) [14–16]. При 1450 °С коррозионная стойкость вибролитых спеченных хромалюмоциркониевых огнеупоров в 2,5 раза превосходит стойкость плавнелитых изделий марки AZS-41 FC [14]. Поэтому, несмотря на относительно высокую стоимость, применение хромалюмоциркониевых огнеупоров в протоке представляется экономически обоснованным.

Характеристика спеченных вибролитых хромалюмоциркониевых огнеупоров

Показатели	Supral RK50S*1	Supral RK70*1	Zirchrom 85*2
Массовая доля, %:			
Cr ₂ O ₃	53,0	72,5	85,0
TiO ₂	—	—	2,0
ZrO ₂	4,4	6,0	8,0
Al ₂ O ₃	37,0	13,5	3,5
SiO ₂	1,8	5,0	1,0
прочие	—	—	0,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,77	3,8	4,05
Открытая пористость, %	15,5	18	17
Температура деформации под нагрузкой, °C	>1700	1700	>1700
Предел прочности при сжатии, МПа	110	110	160
Термостойкость, теплосмены	25	15	—
Термическое расширение при 1500 °C, %	1,2	1,1	1,0
Теплопроводность при 1000 °C, Вт/(м·K)	3,4	3,2	~2,7
*1 RHI GLAS GmbH (Германия).			
*2 SEFPRO (Франция).			

В то же время следует отметить некоторые эксплуатационные особенности спеченных огнеупоров с высоким содержанием оксида хрома, ограничивающие их применение в стекловаренных печах. Речь идет об окрашивании стекломассы оксидом хрома и устойчивости огнеупоров к термомеханическим напряжениям. Оксид хрома является продуктом химической коррозии огнеупора. Его растворение в расплаве бесцветного стекла приводит к закрашиванию стекломассы. Поэтому представляется правомерным ограничить применение спеченных хромалюмоциркониевых огнеупоров в печах для варки окрашенных стекол. Известные примеры успешного применения хромалюмоциркониевых огнеупоров в печах для варки бесцветного стекла, в частности изделий марок Zirchrom 85 и Supral RK70 [14, 15], следует рассматривать как локальный производственный опыт, который не может гарантировать отсутствие закрашки расплава оксидом хрома в условиях работы других печей.

Устойчивость к термомеханическим напряжениям является ключевым критерием для выбора зоны установки хромалюмоциркониевых огнеупоров в стекловаренных печах. Известно, что значительные температурные градиенты могут развить высокий уровень термомеханических напряжений I рода, что может привести к растрескиванию блоков и тем самым спровоцировать ускорение как вертикальной ячеистой коррозии огнеупоров, так и химической.

Применительно к перекрывным блокам потока наименьшие температурные градиенты свойственны первому, обращенному к ванне брусу. Две продольные поверхности бруса контактируют со стеклом, две другие поверхности примыкают к огнеупорным блокам. В то же время наружная поверхность средних перекрывных брусьев охлаждается вентиляторным воздухом. Интенсивность охлаждения задается суммарным коэффициентом теплоотдачи, равным примерно

310 Вт/(м²·K). Для сравнения: коэффициент теплоотдачи на охлаждаемой поверхности окружки боковых стен ванны находится в пределах 210–225 Вт/(м²·K). При температуре стекломассы в протоке 1350–1400 °C и скорости охлаждающего воздуха 100 м/с наружная поверхность блоков имеет температуру 74,2–75,4 °C. При толщине блока 300 мм градиент температуры в поперечном сечении составляет 4,25–4,42 °C/мм. При отключении охлаждения температура наружной поверхности возрастает до 314,8–322,9 °C, а градиент температуры снижается до 3,45–3,59 °C/мм. Правомерно предположить, что условия эксплуатации средних перекрывных блоков, характеризующиеся высоким уровнем температурных градиентов, создают предпосылки для растрескивания блоков и ускоренной коррозии огнеупора. С учетом вышеизложенного, а также удовлетворительного состояния вертикальных поверхностей протока из огнеупоров AZS-41 FC после выработки 7500 т/м² применение вибролитых спеченных хромалюмоциркониевых огнеупоров в протоке может быть ограничено первым перекрывным брусом. В этом случае представляется возможным применение в печах для варки бесцветного стекла огнеупоров Zirchrom 85 и Supral RK70, содержащих более 0,5 % оксида железа.

Наряду с протоком экстремальные условия службы свойственны огнеупорам в переливном пороге (см. рис. 1). В процессе эксплуатации степень коррозии порога не поддается визуальному и инструментальному контролю, в то время как его износ приводит к изменению условий протекания тепломассообменных процессов в ванне [9]. Результат этого — ухудшение качества стекла и снижение производительности печи. Коррозионный износ огнеупоров в пороге обусловлен сочетанием относительно высокой температуры (~1350 °C) и скорости движения стекломассы, обтекающей преграду. У левой стенки порога (со стороны загрузки ванны шихтой) образуется локальный контур циркуляции расплава. Его

интенсивность многократно превышает расход среды в поверхностном слое контура сыпочно-го цикла [9, 10]. Например, при удельном съеме стекломассы $2,55 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ массовый расход расплава, омывающего окружку ванны до порога, составляет $9,9 \text{ кг/с}$. У левой стенки порога расход среды характеризуется величиной $103,5 \text{ кг/с}$. Для сравнения: расход стекла через проток равен $3,24 \text{ кг/с}$. Еще большему коррозионному износу подвержена правая стенка порога, контактирующая с циркуляционным потоком выработочного цикла. Расход среды во внешнем контуре потока достигает 324 кг/с . Интенсивное движение стекломассы вдоль поверхностей порога приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя и повышению скорости растворения огнеупора в расплаве.

Практика свидетельствует о том, что применение огнеупора AZS-41 FC в пороге не обеспечивает его физическую целостность в течение кампании печи, составляющей 5–6 лет. Это предопределяет целесообразность использования хромалюмоциркониевых огнеупоров Zirchrom 85 и Supral RK50S в этом конструктивном элементе варочного бассейна. При этом кладку порога фасонными блоками (см. рис. 1) выполняют из изделий AZS-41 FC. В период эксплуатации порог находится ниже уровня стекла, поэтому огнеупоры в пороге не подвержены значительным термическим напряжениям, которые могли бы привести к образованию трещин. Это также свидетельствует о целесообразности применения спеченных хромалюмоциркониевых огнеупоров в переливном пороге.

Интенсивный износ угловых брусьев кармана из огнеупоров AZS-41 FC обусловлен не столько температурой ($1250\text{--}1300^\circ\text{C}$) и конвекцией стекломассы, сколько наличием на поверхности расплава щелока — продукта неполного восстановления сульфата натрия, входящего в состав содосульфатной шихты. Образование щелока обусловлено временной зависимостью реакций силикатообразования. Его появление в виде «лужицы» на поверхности ванны в районе загрузочных карманов представляется вполне прогнозируемым явлением. В больших количествах щелок чрезвычайно агрессивен по отношению к футеровке на уровне зеркала стекломассы. Щелок характеризуется малым поверхностным натяжением и небольшой вязкостью, поэтому в зоне контакта с «лужицей» огнеупоры подвергаются значительной эрозии. Более высокая коррозионная стойкость спеченных хромалюмоциркониевых материалов предопределяет их применение в угловых брусках кармана (см. рис. 1).

Одной из ключевых проблем высокопроизводительных стекловаренных печей является обеспечение эксплуатационной стойкости пода ванны. В многослойной структуре футеровки пода [17] особая роль отводится донной плит-

ке, контактирующей с расплавом стекла. Ее разъедание обусловлено сверлящим действием (сверху вниз) каплей расплавленного металла [18], присутствие которого в ванне связано с загрязнением боя стекла, который является одним из компонентов шихты. К сопутствующим факторам, влияющим на коррозионный износ плитки, относят высокую температуру придонного слоя расплава и относительно высокую скорость среды в конвекционных потоках сыпочно и выработочного циклов. В зоне варки (до порога) средняя температура стекла на дне ванны составляет $1300\text{--}1330^\circ\text{C}$. В зоне освещения (за порогом) она повышается до $1340\text{--}1350^\circ\text{C}$. Расход среды в придонном слое зоны варки и освещения составляет $9,9$ и 324 кг/с соответственно. Защитный слой пода ванны выполняют полностью бадделеитокорундовой плиткой с содержанием ZrO_2 33 %. Толщина плитки варьируется от 75 до 150 мм. Наиболее типичной является толщина 120 мм. Плотность изделий, как правило, превышает $3,7 \text{ т/м}^3$. В качестве примера можно привести плитки марок ER 1681 Dalle TJ и Refel 1532 FVP кажущейся плотностью $3,72 \text{ т/м}^3$.

В поде варочного бассейна размещают блоки для установки термопар, барботажных сопел и электродов. Эти конструктивные элементы футеровки ванны подвержены интенсивной коррозии. Для их изготовления применяют огнеупоры AZS-41 FC кажущейся плотностью не менее 4 т/м^3 . Кроме того, наружная поверхность блоков подвергается интенсивному воздушному охлаждению, параметры которого соответствуют охлаждению перекрытых блоков протока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия службы футеровки варочного бассейна высокопроизводительных стекловаренных печей свидетельствуют о возможности дифференцированного подхода к выбору материалов. Проблема заключается в том, что проектирование структуры футеровки предполагает учет всей совокупности взаимосвязанных параметров, определяющих работу конкретной печи. В их числе не только химический состав стекла, удельная производительность и кампания печи, но и режимные параметры технологического процесса. Поэтому обоснованный подход к разработке футеровки предполагает предварительное математическое моделирование тепловой работы печи.

Сложность проблемы заключается в неоднозначности требований к рациональной структуре футеровки. С одной стороны, это выбор материалов, позволяющих минимизировать стоимость строительства печи, с другой — это обеспечение эксплуатационной стойкости футеровки в течение кампании печи. На наш взгляд, применение принципа компромисса, свойствен-

ного разработке оборудования, применительно к плавильным агрегатам непрерывного действия представляется не вполне обоснованным. Первичным является создание футеровки, сбалан-

сированный износ которой обеспечивает безопасную эксплуатацию печи в течение кампании при сохранении проектных параметров технической эффективности.

Библиографический список

1. **Дзюзер, В. Я.** Электроплавные AZS-огнеупоры для высокопроизводительных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 50–52.
2. **Dzyuzer, V. Ya.** Electrofused AZS refractories for high-capacity glass-founding furnaces / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 304–306.
3. **Аксельрод, Л. М.** Служба огнеупоров : справ. изд. / Л. М. Аксельрод [и др.] ; под ред. И. Д. Кашеева, Е. Е. Грищенко-ва. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
4. **Попов, О. Н.** Производство и применение плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов, С. Д. Иванов. — М. : Металлургия, 1985. — 256 с.
5. **Гуляев, Ю. А.** Контактные взаимодействия стекло-массы с огнеупорами в стекловаренных печах / Ю. А. Гуляев, О. М. Пустыльников, Ю. В. Раев // Glass Russia. — 2013. — № 5. — С. 26–33.
6. **Коган, В. Б.** Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган. — Л. : Химия, 1977. — 592 с.
7. **Wagner, C.** The dissolution rate of sodium chloride with diffusion and natural convection as rate-determining factors / C. Wagner // J. Phys. Chem. — 1949. — Iss. 53. — P. 1030–1033.
8. **Cooper, A. R.** Kinetics of solution in high viscosity liquids: Sodium chloride-glycerol / A. R. Cooper, W. D. Kingery // J. Phys. Chem. — 1962. — Iss. 66. — P. 665–668.
9. **Ботвинкин, О. К.** Исследование процесса стеклообразования в интервале температур 1400–1700 °C / О. К. Ботвинкин, Т. Б. Жузе // Стекло и керамика. — 1971. — № 1. — С. 12, 13.
10. **Дзюзер, В. Я.** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей : монография / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.
11. **Дзюзер, В. Я.** Моделирование тепловой работы высокопроизводительной стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий, Е. Б. Садыков // Стекло и керамика. — 2012. — № 9. — С. 23–27.
12. **Дзюзер, В. Я.** Граничные условия для расчета футеровки стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 9–12.
13. **Dzyuzer, V. Ya.** Boundary conditions for designing the lining of a glass-founding furnace with innovative parameters to improve technical efficiency / V. Ya. Dzyuzer, V. S. Shvydkii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 597–600.
14. **Busby, T. S.** Simulative studies of upward drilling / T. S. Busby, J. Barber // J. Am. Ceram. Soc. — 1966. — Iss. 49. — P. 441–446.
15. **Löffler, J.** Physikalische und chemische Reaktionen die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen / J. Löffler // Glastechn. Ber. — 1965. — Bd 38, № 10. — S. 398–405.
16. **Citti, O.** High chrome Refractories for severe wear areas in soda-lime glass melters / O. Citti, T. Champion, T. Azencot [et al.] // Glass Worldwide. — 2014. — Iss. 51. — P. 60–64.
17. **Dietrich, M.** Chrome corundum: an alternative to isostatically pressed products / M. Dietrich, S. Postrach // RHI Bulletin. — 2013. — № 2. — P. 27–30.
18. **Огнеупорные материалы для стекольной промышленности** // Проспект фирмы RHI GLAS GmbH. — www.rhi-ag.com/.
19. **Дзюзер, В. Я.** Основы разработки теплоизолированного пода стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 31–34.
20. **Dzyuzer, V. Ya.** Basis for the development of the heat-insulating floor of a glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 444–447.
21. **Brückner, R.** Die zu Erosionen an Modellschmelzen und feuerfesten Stoffen führenden Grundmechanismen der Grenzflächenkonvektion / R. Brückner // Glastechn. Ber. — 1967. — Bd 40, № 12. — S. 451–462. ■

Получено 28.06.18
© В. Я. Дзюзер, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК АWT 2018 – международная выставка по термообработке

16–18 октября 2018 г. Германия, г. Кёльн

НК 2018

HärtereiKongress

HeatTreatmentCongress

Тематика:

- термическая обработка
- технологические цепочки
- применение закалки
- неразрушающий контроль компонентов
- термообработка и технологии легких металлов
- последние инновации в области материалов и термообработки
- инжиниринг, производство и технологические процессы

www.expomap.ru

Д. т. н. **В. Н. Макаров**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), к. т. н. **В. М. Таугер**,
к. т. н. **Н. В. Макаров**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.867.2:622.023.65

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРУТОНАКЛОННОГО ЛЕНТОЧНОГО КОНВЕЙЕРА ДЛЯ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен крутонаклонный ленточный конвейер с поперечными перегородками, который позволяет значительно увеличить не только угол его наклона, но и массу транспортируемых грузов за счет более эффективного заполнения и противодействия силам тяжести. Уточнена методика расчета крутонаклонного ленточного конвейера в части определения действующих на прижимной рычаг усилий и напряжений. Предложена графическая и математическая модель схемы силового взаимодействия элементов конструкции и транспортируемого материала. Получено уравнение максимального изгибающего момента, обусловленного конструктивными особенностями конвейера, что позволяет производить расчет геометрических параметров прижимного рычага, а также необходимого усилия поджатия пружины. С учетом влияния коэффициента трения, силы тяжести дополнительно передаваемого усилия на диафрагму, прижимной рычаг и конвейерную ленту определен оптимальный диапазон угла наклона конвейера, обеспечивающего снижение его материалоемкости при заданной производительности по сравнению с известными конвейерами.

Ключевые слова: крутонаклонный ленточный конвейер, поперечные перегородки, угол наклона, насыпной материал, прижимной рычаг, эпюра давления, изгибающий момент.

Применяемые в настоящее время типы конвейеров, например для загрузки известняка в шахтные печи [1], имеют ряд технических ограничений, главными из которых являются функционирование только при углах наклона 35–40°, а также невозможность полной локализации пылеобразования. Изучение конструкции и принципа действия известных крутонаклонных конвейеров [2, 3] показало, что в большинстве случаев задача по транспортированию грузов под значительным углом наклона решается за счет обжатия перемещаемого груза, т. е. увеличения силы трения, препятствующей смещению груза под действием силы тяжести.

Для увеличения массы транспортируемых грузов крутонаклонного ленточного конвейера [4] за счет более эффективного заполнения предлагается модернизированный ленточный конвейер [5, 6], который содержит огибающую приводной и натяжной концевые барабаны 1 и 2 (рис. 1) конвейерную ленту 3 с грузовой и порожней ветвями 4 и 5. Подпружиненные прижимные рычаги 6 шарнирно закреплены по краям ходовых опор 7 для создания замкнутого контура

ленты 3. Поперечные перегородки 8 выполнены из установленных внахлест сегментов 9 и 10 с возможностью обеспечения их подвижности относительно друг друга и поперек конвейерной ленты 3. При этом шаг установки поперечных перегородок 8 равен шагу расположения прижимных рычагов 6. Для восприятия нагрузок от поперечных сегментов 9 и 10 поперечных перегородок 8 и перемещаемого вверх груза боковые участки конвейерной ленты 3 снабжены упорными элементами 11 из эластичного материала. Подпружиненные прижимные рычаги 6 предназначены для взаимодействия с боковыми участками грузонесущей ленты 3 на верхней ветви 4 конвейера и поддержки ленты 3 на ее нижней ветви 5.

Крутонаклонный ленточный конвейер работает следующим образом. Загрузочное устройство подает насыпной груз на ленту 3, на которой через некоторые промежутки в неизменном вертикальном положении жестко закреплены сегменты 9 и 10 поперечной перегородки 8. Загруженная лента поступает на ходовые опоры 7, принимая при этом в поперечном сечении желобчатую форму. Сегменты 9 и 10 поперечной перегородки 8 под воздействием изгиба лентой 3 начинают перемещаться навстречу друг другу поперек этой ленты (рис. 1, в). В этом случае боковые края ленты 3 в сведенном положении вплотную прижимаются к верхнему краю



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

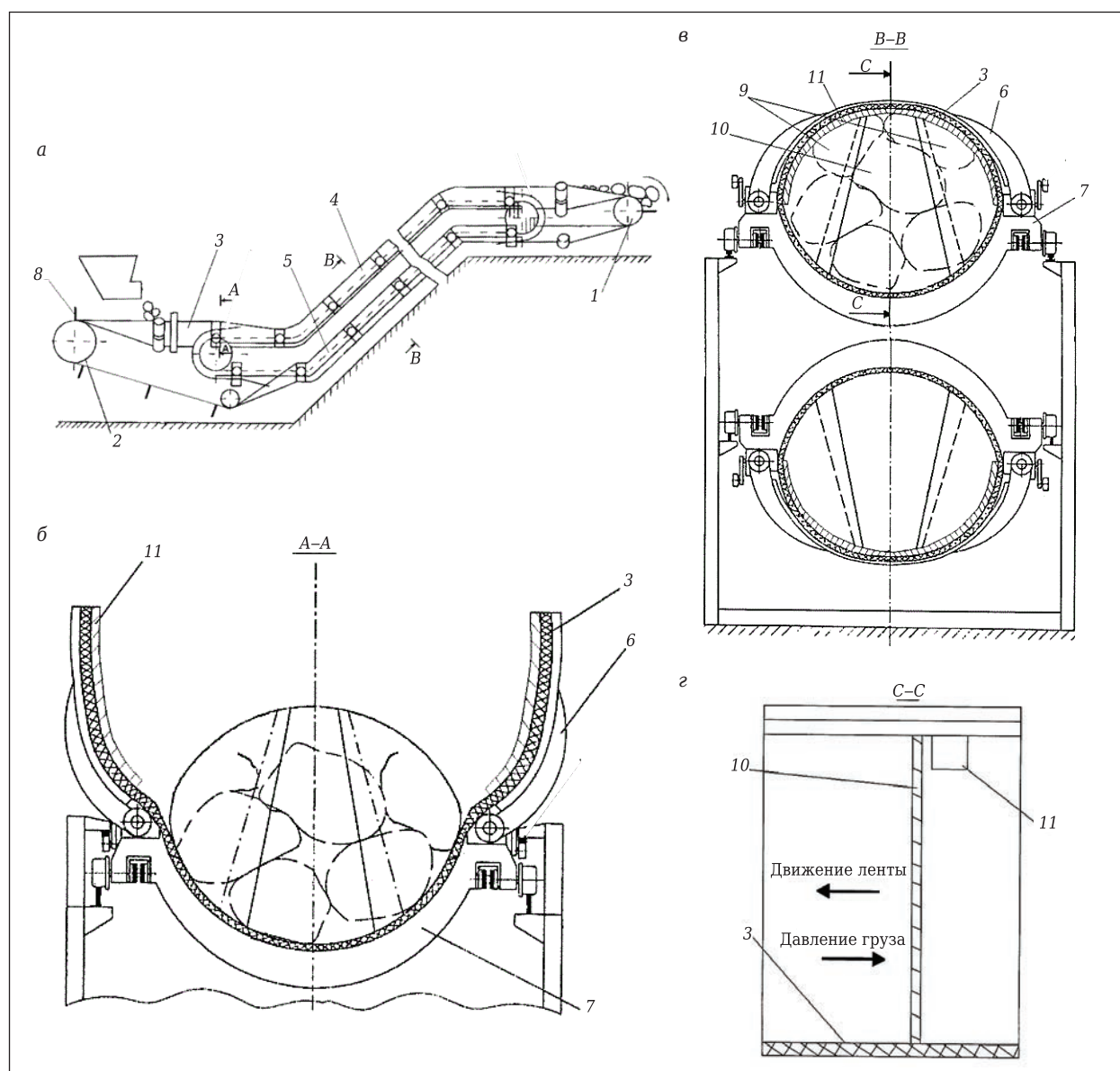


Рис. 1. Общая схема крутонаклонного ленточного конвейера (а) и разрезы А-А (б), В-В (в) и С-С (г)

сегментов 9 и 10 поперечной перегородки 8 и фиксируются упорными элементами 11 для обеспечения общей жесткости конструкции (рис. 1, г). Это приводит к формированию профиля максимального заполнения грузонесущей ленты 3 и не позволяет сегментам 9 и 10 перегородки 8 опрокинуться под давлением груза. Лента 3 поступает на головной барабан 1 для ее разгрузки. После прохождения головного барабана 1 сегменты 9 и 10 поперечной перегородки 8 снова принимают профиль свернутой ленты 3. Лента 3 обжимается прижимными рычагами 6.

Для обеспечения максимальной возможности конструктивных элементов ленточного конвейера противодействовать силам тяжести, воздействующим на насыпные и кусковые грузы по мере повышения угла наклона грузовой ветви к горизонту, необходимо обеспечить совмещение

ходовых опор 7 с грузонесущей лентой 3 в зоне расположения поперечных перегородок 8 в процессе работы конвейера, поскольку только в данном случае достигается наибольшая прочность и жесткость конструкции, сформированной поперечными перегородками 8, упорными элементами 11, прижимными рычагами 6 и грузонесущей лентой 3.

Новизна предложенного технического решения обуславливает разработку методов расчета основных конструктивных элементов, одним из которых является прижимной рычаг. От работоспособности прижимных рычагов зависят замыкание ленты в трубу и сохранение трубчатой формы в процессе транспортирования. Поджимающие рычаги должны создавать усилие, способное противодействовать силам давления транспортируемого материала и упругости лен-

ты, а сами рычаги должны обладать достаточно высокой изгибной прочностью.

Считаем, что транспортируемый материал в результате колебаний ленты при движении занимает объем, ограниченный горизонтальной плоскостью и поверхностью поперечной перегородки (рис. 2, а). Силами упругости ленты пренебрегаем. Эпюра давления материала на ленту, которое воспринимается прижимным рычагом 6 (см. рис. 1, б, в), представляет собой фигуру $ABB_1A_1A_2B_2$ (рис. 2, а). Сила давления создает момент, изгибающий прижимной рычаг и нагружающий поджимающие его пружины. Для расчета на прочность прижимного рычага и определения жесткости пружины необходимо определить этот момент.

Давление материала на прижимной рычаг в его произвольной точке равно

$$p = \gamma_s H = \gamma_s (\bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta), \quad (1)$$

где γ_s — эквивалентный насыпной удельный вес, равный насыпному удельному весу с поправками на трение частиц материала между собой и по поверхности ленты [7]; H — глубина расположения точки на прижимном рычаге (см. рис. 2, а); $\bar{H}$ — среднее значение глубины, соответствующее расположению условной жесткой заделки прижимного рычага (см. рис. 2, а); r — внутренний радиус прижимного рычага; α — угол, опре-

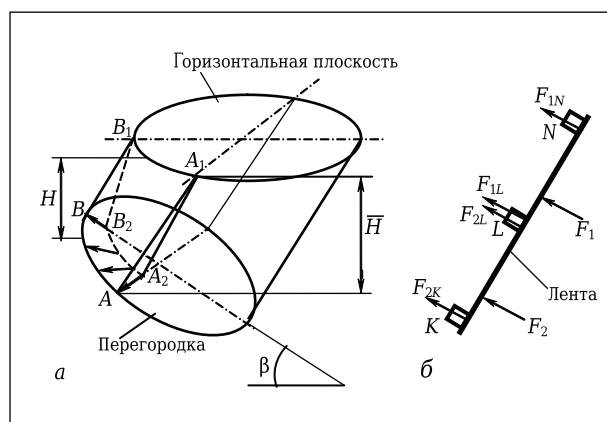


Рис. 2. Давление материала на ленту: а — эпюра давления; б — распределение силы давления между прижимными рычагами К, L, N

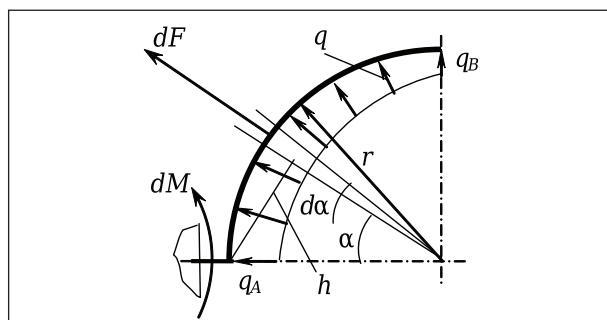


Рис. 3. Сила давления в виде распределенной нагрузки

деляющий расположение точки на прижимном рычаге; β — угол между горизонталью и поверхностью перегородки.

Рассмотрим распределение силы давления между соседними прижимными рычагами К, L, N (см. рис. 2, б). Три прижимных рычага К, L и N вместе с лентой образуют два пролета, в которых действуют силы давления F_1 и F_2 . Сила F_1 передается лентой на рычаги L и N в виде сил F_{1L} и F_{1N} , а сила F_2 — на рычаги К и L в виде сил F_{2K} и F_{2L} . В силу справедливости равенств

$$F_1 = F_2 = F_{1L} + F_{1N} = F_{2K} + F_{2L}, \quad (2)$$

$$F_{2K} = F_{1L}, F_{2L} = F_{1N}, \quad (3)$$

получаем, что

$$F_{2L} + F_{1L} = F_1, \quad (4)$$

т. е. каждый рычаг воспринимает полную силу давления.

Это обстоятельство позволяет существенно упростить расчет путем представления силы давления в виде нагрузки, распределенной по рычагу в зависимости от угла α . Значение распределенной нагрузки q в радиальном сечении равно площади эпюры p в данном сечении. Сечение имеет форму треугольника с основанием, определяемым по формуле (1), и высотой $H = \bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta$, поэтому

$$q = \frac{1}{2} \gamma_s (\bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta)^2. \quad (5)$$

Выделим на внутренней поверхности рычага (на дуге окружности) элементарный угол $d\alpha$ (рис. 3). Соответствующая элементарная сила давления на дуге $r d\alpha$ равна

$$dF = q r d\alpha = \frac{1}{2} \gamma_s (\bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta)^2 r d\alpha. \quad (6)$$

Сила dF создает относительно жесткой заделки элементарный момент:

$$dM = dF h = \frac{1}{2} \gamma_s (\bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta)^2 r^2 \sin \alpha d\alpha, \quad (7)$$

где h — плечо силы dF относительно заделки.

Момент, нагружающий рычаг в заделке, равен

$$\begin{aligned} M &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \gamma_s (\bar{H} - r \sin \alpha \sin \beta)^2 r^2 \sin \alpha d\alpha = \\ &= \frac{\gamma_s r^2}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\bar{H}^2 \sin \alpha - 2 \bar{H} r \sin^2 \alpha \sin \beta + r^2 \sin^3 \alpha \sin^2 \beta) d\alpha = \\ &= \frac{\gamma_s r^2}{2} \left(\bar{H}^2 - \frac{\pi}{2} \bar{H} r \sin \beta + \frac{2}{3} r^2 \sin^2 \beta \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Формула (8) позволяет определить действующий на прижимной рычаг максимальный изгибающий момент, необходимый для расчета как самого рычага на прочность, так и необходимого усилия поджимающей пружины. Из анализа формулы (8) можно сделать вывод о существенной нелинейности зависимости массы крутонаклонного ленточного конвейера от угла его

наклона $\varphi = \pi/2 - \beta$ при фиксированной производительности конвейера и высоте подъема транспортируемого материала. При этом с учетом ограничения угла наклона ленточного конвейера, обусловленного снижением положительного действия сил трения с его ростом, при предельном значении угла наклона масса конвейера увеличивается пропорционально росту высоты подъема транспортируемого материала при сохранении производительности.

На рис. 4 показан график изменений относительной удельной массы крутонаклонного ленточного конвейера $\bar{m}$ и приведенного изгибающего момента прижимного рычага $\bar{M}$ в зависимости от угла наклона при заданной производительности и высоте подъема транспортируемого материала [8]. Видно, что при $\varphi \geq 29^\circ$ конвейера с поперечными перегородками его удельная масса меньше удельной массы конвейера без перегородок при равных производительности и высоте подъема транспортируемого материала.

Экспериментальные исследования показали возможность снижения материалоемкости конвейера до 12 % при $\varphi = 30 \div 46^\circ$ и увеличения про-

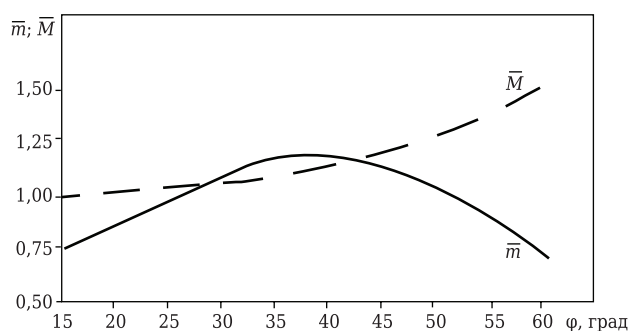


Рис. 4. Изменения относительной удельной массы конвейера $\bar{m}$ и приведенного изгибающего момента прижимного рычага $\bar{M}$ в зависимости от угла наклона конвейера φ

изводительности конвейера в среднем на 16 %. Использование предлагаемого крутонаклонного ленточного конвейера с поперечными перегородками позволяет снизить материалоемкость конвейерного транспорта в условиях ограничения производственных площадей при подъеме транспортируемого материала на заданную высоту.

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : уч. пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2005. — 352 с.
2. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
3. **Пат. 152528 Российская Федерация.** Генезис эффективности крутонаклонного ленточного конвейера / Давыдов С. Я., Филатов М. С. — № 201414865 ; заявл. 02.12.14 ; опубл. 10.06.15, Бюл. № 16.
4. **Пат. 2455216 Российская Федерация.** Крутонаклонный ленточный конвейер / Мулухов К. К., Беслекоева З. Н. — № 2010142101 ; заявл. 13.10.10 ; опубл. 10.07.12, Бюл. № 19.
5. **Пат. 2589529 Российская Федерация.** Крутонаклонный ленточный конвейер / Макаров В. Н., Чуркин

В. Н., Кокарев К. В., Давыдов С. Я. — № 2015107158 ; заявл. 02.03.15 ; опубл. 10.07.16, Бюл. № 19.

6. **Макаров, В. Н.** Крутонаклонный ленточный конвейер для перемещения огнеупорных материалов : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / В. Н. Макаров, К. В. Кокарев, Н. В. Макаров, В. Н. Чуркин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 31, 32.
7. <https://megalektsii.ru/s17523t4.html>.
8. **Галкин, В. И.** Современная теория ленточных конвейеров горных предприятий / В. И. Галкин, В. Г. Дмитриев, В. П. Дьяченко [и др.]. — М. : Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. — 543 с. ■

Получено 25.12.17

© В. Н. Макаров, С. Я. Давыдов, В. М. Таугер,
Н. В. Макаров, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

IRANANO

2018

11-я Международная выставка
по нанотехнологиям

13–16 октября 2018 г.
г. Тегеран, Иран

П. В. Дякин¹, д. т. н. Ю. Е. Пивинский² (✉), А. Ю. Колобов³

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

² ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

³ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66]:001.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 3*

Охарактеризованы реологические свойства как исходной (базовой) ВКВС боксита композиционного состава, так и с содержанием 15 % SiC, а также с добавками 1 и 2 % Si. Изучено влияние добавки металлического кремния, понижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. Установлено, что в интервале температур обжига 1300–1400 °С при снижении открытой пористости до 2,7 и 1,6 % материалов, содержащих добавку Si, замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si. Анализ дилатометрических исследований показал, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

Ключевые слова: ВКВС, китайский боксит, карбид кремния, дилатометрические исследования, муллитизация, коэффициент окисления $K_{\text{ок}}$.

Актуальность исследований в области производства и применения огнеупорных и керамических материалов на основе или содержащих SiC обусловлена улучшенными эксплуатационными характеристиками этих материалов [1–5]. Специфическая особенность материалов, содержащих SiC, заключается в его способности к окислению до SiO_2 , что значительно ухудшает их свойства. Поэтому в этом направлении проводятся широкие исследования [2, 6–11].

Как показано на примере высокоглиноземистых материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава с преимущественным содержанием боксита и дополнительным содержанием высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС), а в ряде случаев корунда, плавленого бокситокорунда и реактивного глинозема, важную информацию о процессах их спекания

и муллитизации можно получить при исследованиях с применением высокотемпературного дилатометра [12–15]. Проведены дилатометрические исследования образцов материала, содержащих SiC в количестве 10, 15 и 30 %. Изучено также влияние температуры обжига с изотермической выдержкой 5 ч в интервале 1000–1400 °С на некоторые свойства материалов.

ИСХОДНЫЕ СОСТАВЫ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ВКВС И ОТЛИВОК НА ИХ ОСНОВЕ

Основные исследования в настоящей работе проведены на образцах в виде отливок-балочек размерами 10×10×80 мм, полученных на основе ВКВС боксита марки Rota-HD, содержащей также 11 % ВДКС [16], и дополнительно содержащих 15 % SiC. Интегральное и дифференциальное распределение частиц твердой фазы ВКВС боксита и полифракционного SiC показано на рис. 1. Дисперсный состав твердой фазы ВКВС боксита характеризуется $d_m = 7,7$ мкм, содержанием частиц размерами менее 1 мкм 15 % и менее 5 мкм 42 % (см. рис. 1, а). При этом дисперсный состав ВКВС боксита имеет достаточно высокий коэффициент полидисперсности частиц ($K_n = K_{80}/K_{20} = 16$), что позволяет получать отливки с пониженной пористостью [17, 18]. Зерновой состав SiC (см. рис. 1, б) представлен бимодальным распределением, первый интервал характеризуется частицами размера

* Продолжение. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» в № 3 и 5 за 2018 г. соответственно.



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

ми 3–40 мкм, второй — размерами 50–100 мкм; $d_m = 27,4$ мкм, $K_n = 4,6$. В процессе dilatометрических исследований образцов использовали также составы с другой дисперсностью SiC.

Кроме того, изучены образцы более сложного состава с содержанием не только 15 % SiC, но и 1 и 2 % высокодисперсного Si, который в технологии углеродсодержащих огнеупоров применяют в качестве антиоксиданта [19, 20]. Частицы Si характеризовались размерами в пределах 0,5–40 мкм при $d_m = 7,2$ мкм. Известно, что при температурах, превышающих 1000 °C, Si взаимодействует с углеродом, образуя SiC. С учетом того, что Si при температурах выше 500 °C окисляется, при изучении принятых в настоящей статье составов материалов целесообразно было изучить эту добавку в качестве понижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. В связи с тем что показатель открытой пористости существенно влияет на кинетику окисления SiC, предполагали, что за счет этого можно уменьшить степень окисления SiC в области повышенных температур.

Если ВКВС исходного состава получали непосредственным мокрым измельчением, то ВКВС композиционного состава в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC получали смешением исходной суспензии боксита с предварительно полученной суспензией SiC. Последнюю готовили методом суспендирования исходного порошка SiC различной дисперсности в щелочной воде, характеризующейся pH в пределах 9,5–10,0 (вводили добавки жидкого стекла). Добавки 1 и 2 % Si при этом суспендировали совместно с SiC. В таблице представлены состав и основные характеристики ВКВС изученных составов, а также пористость исходных отливок, полученных на их основе.

Несмотря на несколько различающуюся плотность исходных суспензий, их C_v находились в пределах 0,69–0,70. Это объясняется тем, что плотность как SiC, так и Si заметно ниже, чем у частиц твердой фазы базовой ВКВС боксита. Из таблицы следует, что минимальными значениями $P_{отк}$ отличаются отливки на основе базовой ВКВС боксита ($P_{отк} = 14,6$ %), а максимальными ($P_{отк} = 18,5$ %) — на основе ВКВС, содержащих как 15 % SiC, так и 2 % Si (состав 4).

Свойства ВКВС композиционных составов 1–4 и отливок на их основе

Свойства	1 (базовая ВКВС)	2 (с 15 % SiC)	3 (с 15 % SiC + 1 % Si)	4 (с 15 % SiC + 2 % Si)
Плотность, г/см ³	2,72	2,65	2,64	2,64
Вязкость условная, °Е	15,0	8,7	14,0	10,7
η_{min} , Па·с, при $\dot{\epsilon} = 9$ с ⁻¹	1,39	0,76	1,90	0,95
pH	7,6	9,5	9,6	9,7
$P_{отк}$ (120 °C), %	14,6	16,9	18,2	18,5

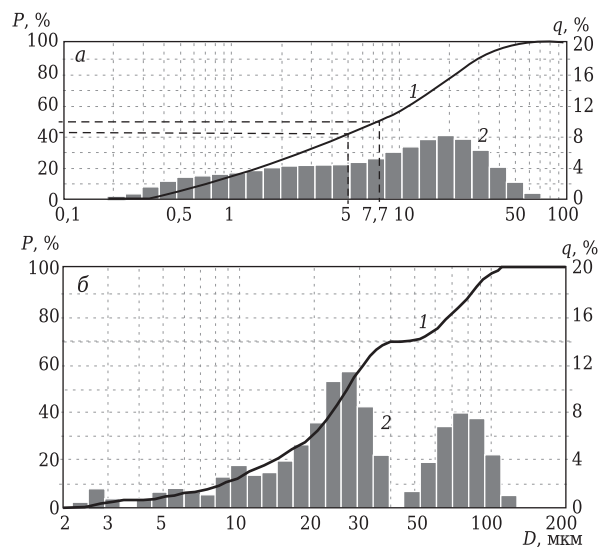


Рис. 1. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц по размерам: а — ВКВС боксита; б — карбид кремния

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из реологических кривых изученных ВКВС боксита композиционного состава видно (рис. 2), что все они характеризуются тиксотропно-дилатантным характером течения [18]. При этом показатели $\eta_{эф}$ в области минимальной $\dot{\epsilon}$ (1 с⁻¹) находятся в интервале 3,4–5,7 Па·с. Минимальные значения $\eta_{эф}$ (0,7–1,9 Па·с), соответствующие переходу тиксотропного характера течения в дилатантный, отмечаются при $\dot{\epsilon} = 9$ с⁻¹. Резкий рост $\eta_{эф}$ наблюдается при $\dot{\epsilon} > 50$ с⁻¹. Максимальный эффект дилатансии характерен для исходной ВКВС (кривая 1). При увеличении $\dot{\epsilon}$ от 5 до 145 с⁻¹ $\eta_{эф}$ увеличивается более чем в 11 раз (от 1,26 до 14,0 Па·с). Минимальной $\eta_{эф}$ во всем интервале значений $\dot{\epsilon}$, а также менее выраженной дилатансией характеризуется ВКВС с 15 % SiC (кривая 2). При сопоставимых значениях $\dot{\epsilon}$ ее $\eta_{эф}$ увеличивается только до 6,0 Па·с. Это обусловлено тем, что вводимый SiC для данной ВКВС является микрозаполнителем, повышающим степень полидисперсности системы.

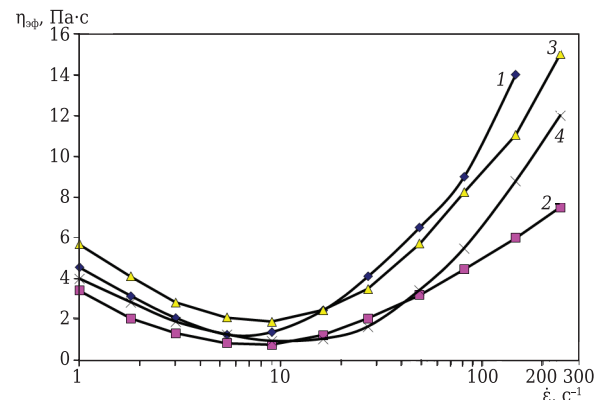


Рис. 2. Влияние градиента скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ на эффективную вязкость $\eta_{эф}$ ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C на некоторые свойства материалов, как полученных на основе исходной ВКВС боксита, так и содержащих 15 % SiC, а также дополнительно 1 и 2 % Si.

У образцов исходного состава (рис. 3, кривая 1) до 1200 °C отмечается незначительная усадка (до 0,25 %). При дальнейшем росте T наблюдается существенный рост образцов (до 0,80–0,85 %), свидетельствующий о процессе образования вторичного муллита [12–15]. У образца с 15 % SiC (кривая 2) в отличие от исходного состава (кривая 1) заметный рост отмечается уже при 1200 °C. Однако после обжига при 1300 и 1400 °C показатели роста значительно ниже (0,2–0,75 %). Для составов с 1 и 2 % Si (кривые 3 и 4) характер-

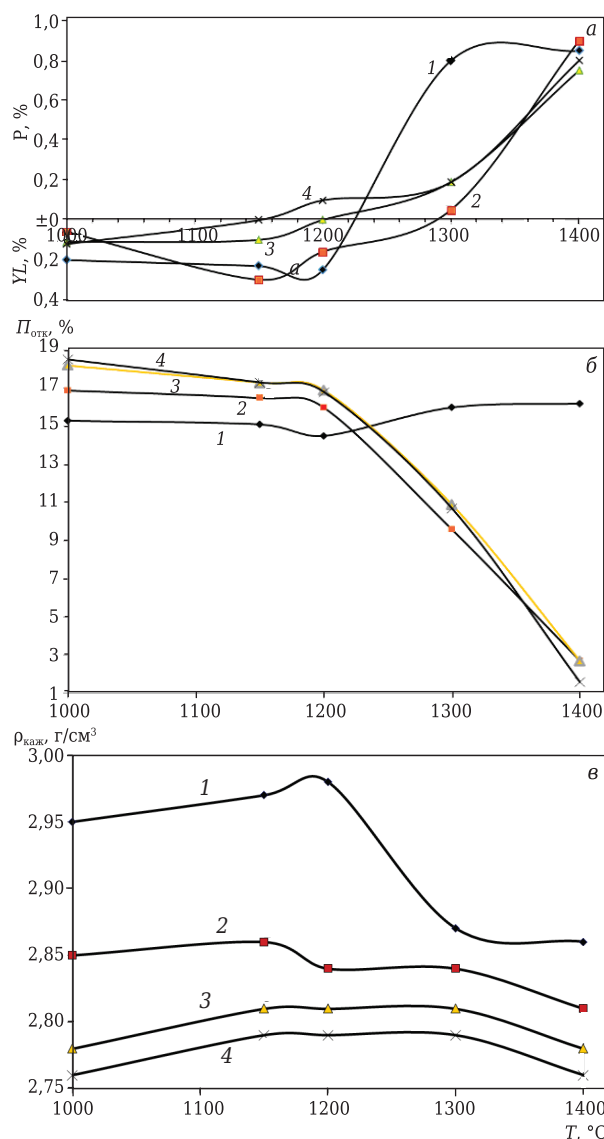


Рис. 3. Влияние температуры обжига T с изотермической выдержкой 5 ч на изменения линейных размеров (Y_L , P) (а), $P_{отк}$ (б) и $\rho_{каж}$ (в) образцов на основе ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

ны повышенные значения усадки при $T = 1150$ °C по сравнению с составом 2 (кривая 2). Резкий рост образцов отмечается в интервале 1300–1400 °C. Максимальный рост (0,9 %) отмечается у образцов с 2 % Si. Следует отметить разницу в механизме, определяющем рост образцов разных составов. Если у исходного он определяется значительной степенью муллитизации материала, то у остальных — как муллитизацией, так и окислением SiC и Si, сопровождающимся ростом объема.

Из рис. 3, б следует, что в интервале температур преимущественного спекания (1000–1200 °C) для образцов всех составов характерно незначительное (0,5–1,0 %) уменьшение $P_{отк}$. Резкое различие показателей $P_{отк}$ наблюдается при 1300 и 1400 °C. Если у образца исходного состава отмечается заметный рост $P_{отк}$ до 16 %, то у остальных — резкое ее снижение до 10–11 % при 1300 °C и до 2,7–1,6 % при 1400 °C. Несмотря на максимальное значение исходной пористости (18,5 %) образцы с 2 % Si после обжига при 1400 °C характеризовались минимальной $P_{отк}$ (1,6 %).

Из рис. 3, в следует, что показатели $\rho_{каж}$ у образцов всех составов при 1150–1200 °C достигают максимальных значений. У исходных образцов (кривая 1) при повышении T от 1200 до 1300 °C $\rho_{каж}$ существенно уменьшается (от 2,98 до 2,87 г/см³), что обусловлено эффектом вторичного муллитообразования в этом интервале температур [12–15]. Этот процесс, как известно, сопровождается снижением истинной плотности материала и некоторым увеличением пористости (см. рис. 3, б). У остальных материалов (кривые 2–4) наблюдаются значительно меньшие изменения $\rho_{каж}$ в интервале 1200–1400 °C; снижение $\rho_{каж}$ составляет 0,03 г/см³. Между тем, как следует из рис. 3, б, в этом интервале температур $P_{отк}$ образцов уменьшается весьма значительно — от 14,5–17,0 до 2,7–1,6 %, т. е. в среднем на 14–15 %. Несовпадение изменения показателей $\rho_{каж}$ и $P_{отк}$ обусловлено несколькими причинами. Прежде всего в рассматриваемом интервале температур обжига вследствие образования вторичного муллита и значительного окисления как SiC, так и Si существенно уменьшается истинная плотность материала. Однако более значительным является фактор образования закрытой пористости $P_{зак}$. По ориентировочным данным, после обжига при 1400 °C она составляет 2–3 % у исходного материала и 15–17 % у материалов остальных составов. С учетом этих значений $P_{зак}$ общая пористость (открытая и закрытая) всех материалов после обжига при 1400 °C находится ориентировочно в интервале 18–20 %. Столь существенная разница в показателях как открытой, так и закрытой пористости между исходным материалом и содержащими SiC и Si обусловлена, по всей видимости, значительным увеличением количества стеклофазы за счет образования оксидной пленки на частицах SiC и Si.

Результаты исследований влияния T на $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов на основе ВКВС композиционного состава показаны на рис. 4. После обжига при 1000 °С образцы базового состава (см. рис. 4, а, кривая 1) характеризуются относительно высоким $\sigma_{изг}$ (74 МПа), который увеличивается в 2 раза при повышении T до 1150 °С и составляет 148 МПа. При этом $P_{отк}$ снижается незначительно — только на 0,2 % (от 15,3 до 15,1 % соответственно, см. рис. 3, б, кривая 1). Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (155 МПа) достигаются после обжига при 1200 °С. Следует отметить, что и в ранее проведенных исследованиях влияния температуры обжига на свойства матричных систем на основе ВКВС композиционного состава в интервале 1150–1200 °С наблюдалось повышение $\sigma_{изг}$ [13, 14]. Это обусловлено тем, что уже в интервале 1150–1200 °С в значительной степени проявляется эффект спекания в начальной стадии муллитизации материала. Однако повышение температуры обжига до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{изг}$ до 87 МПа (см. рис. 4, а, кривая 1): это явление можно объяснить образованием кристобалита, вторичного муллита и дополнительного количества стеклофазы [15].

Образцы с 15 % SiC (см. рис. 4, а, кривая 2) при 1150 и 1200 °С характеризуются $\sigma_{изг}$ 100 и 128 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при 1300 °С и составляют 130 МПа (см. рис. 4, а, кривая 2); при этом $P_{отк}$ снижается от 16,9 до 9,6 % (см. рис. 3, б, кривая 2). Однако после обжига при 1400 °С $\sigma_{изг}$ снижается до 121 МПа (см. рис. 4, а, кривая 2). Это можно объяснить тем, что в образцах состава 2 в интервале 1200–1400 °С происходят активное окисление SiC до SiO_2 , а также образование кристобалита, вторичного муллита и стеклофазы. При этом при 1400 °С у образцов состава 2 фиксируется снижение $P_{отк}$ от 9,6 до 2,7 % (см. рис. 3, б, кривая 2).

Составы на основе ВКВС с 15 % SiC и добавками 1 и 2 % Si (см. рис. 4, а, кривые 3, 4) после обжига при 1000 °С имеют $\sigma_{изг}$ 57,2 и 51,5 МПа соответственно. С повышением температуры обжига до 1300 °С показатель $\sigma_{изг}$ увеличиваются более чем в 2 раза и составляют 126,4 и 118,6 МПа соответственно (см. рис. 4, а, кривые 3, 4). При этом $P_{отк}$ у этих составов снижается от 18,5 и 18,2 % после обжига при 1000 °С до 10,9 и 10,7 % после обжига при 1300 °С (см. рис. 3, б, кривые 3, 4). Рост T до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{изг}$ до 105 и 91,5 МПа (см. рис. 4, кривые 3, 4). Это можно объяснить влиянием стеклофазы, образованием в материале кристобалита и вторичного муллита [15]. При этом после обжига при 1400 °С за счет увеличения количества стеклофазы, образующейся при окислении SiC и Si, в составах 3 и 4 наблюдается значительное снижение $P_{отк}$ до 2,7 и 1,6 % соответственно (см. рис. 3, б, кривые 3, 4).

Для определения $\sigma_{сж}$ использовали образцы размерами 10×10 мм после испытания их $\sigma_{изг}$ [14]. Из рис. 4, б видно, что для исходного состава 1 и

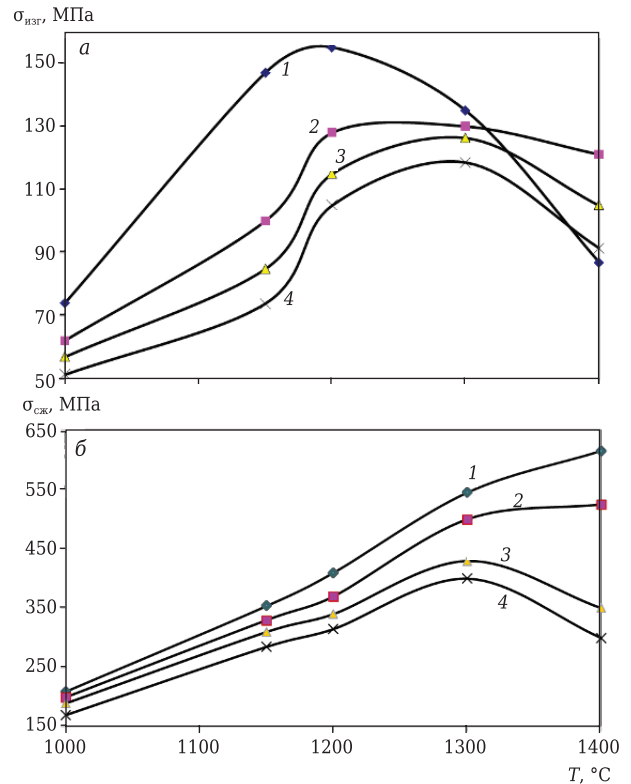


Рис. 4. Зависимости $\sigma_{изг}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) от T с изотермической выдержкой 5 ч образцов на основе ВКВС составов 1–4 (см. таблицу)

с 15 % SiC (состав 2) после обжига при 1000 °С $\sigma_{сж}$ составляет 210 и 200 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{сж}$ составов 1 и 2 достигаются после обжига при 1400 °С и составляют 615 и 525 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 1, 2). Следует отметить, что и в предыдущих исследованиях по изучению матричной системы на основе ВКВС боксита композиционного состава с 22 % плавленного электрокорунда в области 1300–1400 °С фиксировались сопоставимые показатели $\sigma_{сж}$ = 600 МПа [14].

Образцы с 1 и 2 % Si (см. рис. 4, б, кривые 3, 4) при 1000 и 1200 °С имеют $\sigma_{сж}$ 190, 340 и 170, 315 МПа соответственно. Максимальные значения $\sigma_{сж}$ у составов 3 и 4 с добавками Si (1 и 2 %) достигаются после обжига при 1300 °С и составляют 429 и 400 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). Рост T до 1400 °С приводит к снижению $\sigma_{сж}$ до 350 и 300 МПа соответственно (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). Это объясняется тем, что в составах 3 и 4 по сравнению с составом 1 образуется большее количество стеклофазы, способствующей снижению $\sigma_{сж}$ после обжига при 1400 °С [15].

Сопоставительный анализ показателей $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$, проведенный по аналогии с предыдущими исследованиями [14], показал, что если для исходного состава 1 значения коэффициента $K = \sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ в интервале 1000–1400 °С находятся в пределах 2,4–7,1, то для составов 2–4 $K = 2,9 \div 4,3$. Это можно объяснить тем, что в составах 2–4 при повышенных температурах (1300–1400 °С)

образуется большее количество стеклофазы. Увеличение количества стеклофазы при 1400 °C в составах 3 и 4 с 1 и 2 % Si приводит к снижению как $\sigma_{изг}$ (105 и 91,5 МПа), так и $\sigma_{сж}$ (350 и 300 МПа) соответственно (см. рис. 4, а, б, кривые 3, 4). Сопоставительный анализ изменения $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ исходного состава 1 и состава 2 с 15 % SiC после обжига при 1400 °C показал снижение $\sigma_{изг}$ до 87 и 121 МПа соответственно, однако при этом фиксируется повышение $\sigma_{сж}$ до 615 и 525 МПа соответственно (см. рис. 4, а, б, кривые 1, 2). Это можно объяснить тем, что при повышенных температурах обжига в изученных материалах более активно проходят процессы окисления SiC, образования кристобалита, вторичного муллита, сопровождаемые ростом объема материала, ростом микротрещин и др., что повышает дефектность структуры. В связи с этим предполагается, что структурный фактор при испытаниях образцов оказывает большее влияние на $\sigma_{изг}$, чем на $\sigma_{сж}$.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ SiC И Si

В предыдущих исследованиях [5, 10, 11] было показано, что SiC как компонент ВКВС композиционного состава или материалов на их основе при определенных условиях (температура и продолжительность термообработки) подвергается окислению, что сопровождается увели-

чением массы образцов вследствие окисления SiC. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °C на увеличение массы (рис. 5, а) и степень окисления как SiC, так и Si (рис. 5, б) образцов на основе ВКВС композиционного состава, содержащих 15 % SiC, а также дополнительно 1 и 2 % Si. Как следует из рис. 5, а, прирост $m_{пр}$ образцов всех составов закономерно увеличивается по мере роста T [10]. Кроме того, при всех значениях T $m_{пр}$ образцов, содержащих Si (гистограммы 2, 3), заметно выше, чем у образцов без добавок Si (гистограмма 1). Как следует из рис. 5, а, гистограмма 1, $m_{пр}$ образцов этого состава в интервале 1000–1200 °C характеризуется относительно низкими значениями (в пределах 0,13–0,68 %), однако в области 1300–1400 °C $m_{пр}$ резко возрастает до 1,4–2,8 % соответственно. У образцов с 2 % Si в области 1000–1400 °C значения $m_{пр}$ увеличиваются от 0,4 до 3,4 % соответственно (гистограмма 3).

У образцов с добавкой Si анализ зависимости $m_{пр}$ или $K_{ок}$ SiC от температуры их обжига осложняется ввиду того, что определенный вклад в конечный результат вносят добавки Si. Предположили, что у материалов, содержащих 15 % SiC, 1 и 2 % Si, $m_{пр}$ за счет окисления SiC соответствует $m_{пр}$ исходного состава. Исходя из этого предположения, $m_{пр}$ за счет окисления добавки 2 % Si можно определить по разнице показателей $m_{пр}$ составов 3 и 1. Судя по гистограммам рис. 5, а, эта разница при T 1000 и 1150 °C составит 0,27 и 0,43 %. Для T в интервале 1200–1400 °C отмечаются равные показатели $m_{пр}$, составляющие 0,6 %. Отмеченная особенность косвенно может свидетельствовать о том, что в этом интервале температур благодаря пониженной пористости материалов с добавкой Si замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si.

Исходя из показанных на рис. 5, а данных по $m_{пр}$, имеется возможность определить $K_{ок}$ как SiC, так и Si в образцах, обожженных при разной температуре. В части 2 статьи было отмечено, что процесс окисления SiC в образцах композиционного состава с переходом в SiO₂ в форме кристобалита сопровождается увеличением массы в 1,5 раза, а объема в 2,1 раза [11]. Исходя из содержания в образцах 15 % SiC, полный (100 %-ный) переход содержащегося в образцах SiC в SiO₂ должен сопровождаться 7,5 %-ным увеличением их массы. Из сопоставления полученных данных прироста $P_{экс}$ и приведенных расчетных P_p в статье [12] предложен способ определения $K_{ок}$ SiC в материалах, исходя из соотношения $K_{ок} = P_{экс} / P_p \cdot 100$ %, где $P_p = 0,5 \cdot m_{SiC}$, или $P_p = m_{SiC} \cdot 1,5 - m_{SiC}$; m_{SiC} — массовое содержание SiC. Принято считать, что частицы Si при 400–500 °C окисляются с образованием SiO₂. Этот процесс сопровождается увеличением массы в 2,1 раза (атомная масса Si 28, SiO₂ 60). Поэтому при полном окислении Si за счет этого

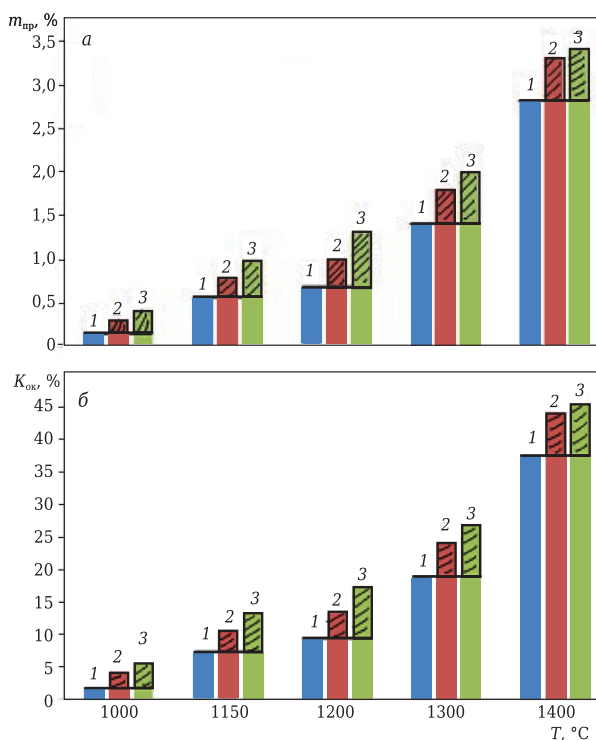


Рис. 5. Гистограммы показателей прироста $m_{пр}$ (а) и степени окисления $K_{ок}$ SiC и Si (б) образцов после обжига при различных температурах с изотермической выдержкой 5 ч: 1 — образцы с 15 % SiC; 2, 3 — то же с дополнительным содержанием 1 и 2 % Si

процесса у образцов с 1 и 2 % Si увеличение массы может составить 1,1 и 2,2 % соответственно.

Исходя из изложенного, на рис. 5, б показаны гистограммы, характеризующие $K_{ок}$ как SiC, так и Si в образцах трех изученных составов. Если основная (нижняя) часть столбиков характеризует $K_{ок}$ SiC в образцах, то верхняя (заштрихованная) — $K_{ок}$ Si. Исходя из показанных на рис. 5, б данных по $K_{ок}$ SiC и Si образцов с 15 % SiC и дополнительно 2 % Si, на рис. 6 показано влияние T на $K_{ок}$ SiC в образцах состава 1 и вычисленные значения $K_{ок}$ Si в образце состава 3. При этом для определения $K_{ок}$ Si за исходные значения $m_{пр}$ для последнего случая принята разница между $m_{пр}$ в составах 3 и 1 (см. рис. 5, а).

Из рис. 6 следует, что у образцов состава 1 $K_{ок}$ SiC существенно увеличивается по мере роста T . Характер зависимости аналогичных показателей $K_{ок}$ для содержащегося в образцах состава 3 Si существенно различается. Если при T 1000–1200 °C наблюдается существенный рост $K_{ок}$, то в интервале 1200–1400 °C он остается постоянным (27–30 %). Максимальная разница в показателях $K_{ок}$ для сопоставимых материалов (более чем в 7 раз) отмечается при минимальной T 1000 °C. При росте T до 1150, 1200 и 1300 °C разница в показателях $K_{ок}$ снижается в 2,7, 3,1 и 1,5 раза соответственно. Однако при 1400 °C значение $K_{ок}$ SiC заметно выше, чем $K_{ок}$ Si.

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Дилатометрические исследования образцов, как и в предыдущих работах [12, 13, 15], были выполнены на высокотемпературном дилатометре DIL 402 фирмы Netzsch, Германия. В дилатометре предусмотрен режим измерения относительно тепловое расширение образцов со скоростью неизотермического нагрева 5 °C/мин (300 °C/ч) в интервале от 20 до 1400 или 1500 °C с одновременной постоянной фиксацией размеров. Поэтому, как было показано ранее [12, 13, 15], высокотемпературная дилатометрия является весьма чувствительным методом оценки спекания, а также структурно-фазовых изменений в материалах в процессе неизотермического нагрева.

Основные исследования проведены с использованием образцов как на основе базовой ВКВС состава боксит + ВДКС (рис. 7, а), так и с добавками 10, 15 и 30 % SiC (рис. 7, б–е). Как и в предыдущих работах [12, 13, 15], величину усадки при температурах нагрева 1000–1300 °C или роста за счет эффекта муллитобразования в интервале 1300–1500 °C оценивали по разнице между экстраполированной прямой 3 теплового расширения и кривой 1 (см. рис. 7).

Из рис. 7, а следует, что у образца базового состава уже при 1000 °C отмечается незначитель-

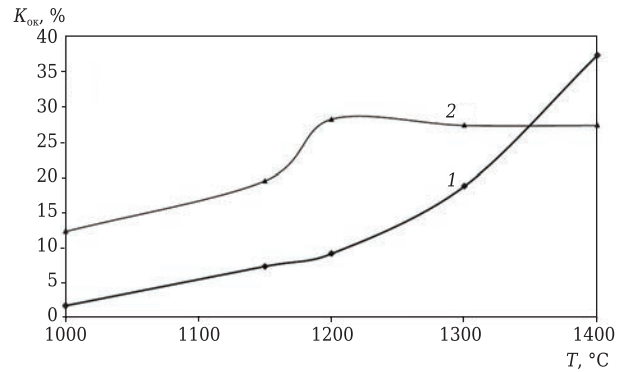


Рис. 6. Влияние T с изотермической выдержкой 5 ч на $K_{ок}$ SiC в образцах состава 1 (кривая 1) и Si в образцах состава 3 (кривая 2)

ная усадка (0,05 %), которая по мере повышения температуры до 1150–1200 °C достигает 0,2 и 0,33 % соответственно. Уже при 1250 °C отмечается начальная стадия муллитизации, сопровождаемая незначительным ростом образца, что обеспечивает незначительное снижение усадки (от 0,33 до 0,30 %). При дальнейшем росте температуры процесс муллитизации ускоряется, что сопровождается уменьшением усадки до 0,33 % при 1300 °C, а при 1330 °C рост образца полностью компенсирует предшествующую усадку. Максимальная скорость процесса муллитизации характерна для интервала температур нагрева 1300–1400 °C. Как следует из сопоставления кривой 1 и прямой 3, относительный рост образца при 1400 °C достигает 0,8 %. С учетом компенсации предшествующей усадки образца (0,33 %) фактический рост образца за счет муллитизации материала 1,13 %. Реальный рост образца после исследования 0,8 %.

Из рис. 7, а, б видно существенное различие $\Delta L/L_0$ образцов с 10 % SiC и исходного. Несмотря на то что показатели максимального значения усадки для данного случая сопоставимы с исходным (0,31 % при 1200 °C), дальнейший характер кривой существенно отличается от показанного на рис. 7, а. У образца с 10 % SiC общий показатель роста в интервале 1200–1400 °C составляет 0,53 %, что более чем в 2 раза ниже аналогичного показателя исходного образца (1,13 %). Это свидетельствует о том, что присутствие в образце 10 % SiC влияет на кинетику муллитизации (замедляет этот процесс). Поэтому реальный рост образца после его обжига в неизотермическом режиме примерно в 8 раз ниже, чем в исходном (0,1 и 0,8 % соответственно). Термообработанный по рассмотренному режиму образец с 10 % SiC характеризовался приростом массы 0,7 %. Исходя из того, что потери массы образца при нагреве до 1000 °C составляют 0,5 %, суммарный прирост составил 1,2 %. С учетом содержания в образце 10 % SiC его $K_{ок}$ = 24 %.

Существенно более выраженный эффект замедления процесса муллитизации отмечается у образца с 10 % SiC (d_m = 27,4 мкм, см. рис. 7, в) и с со-

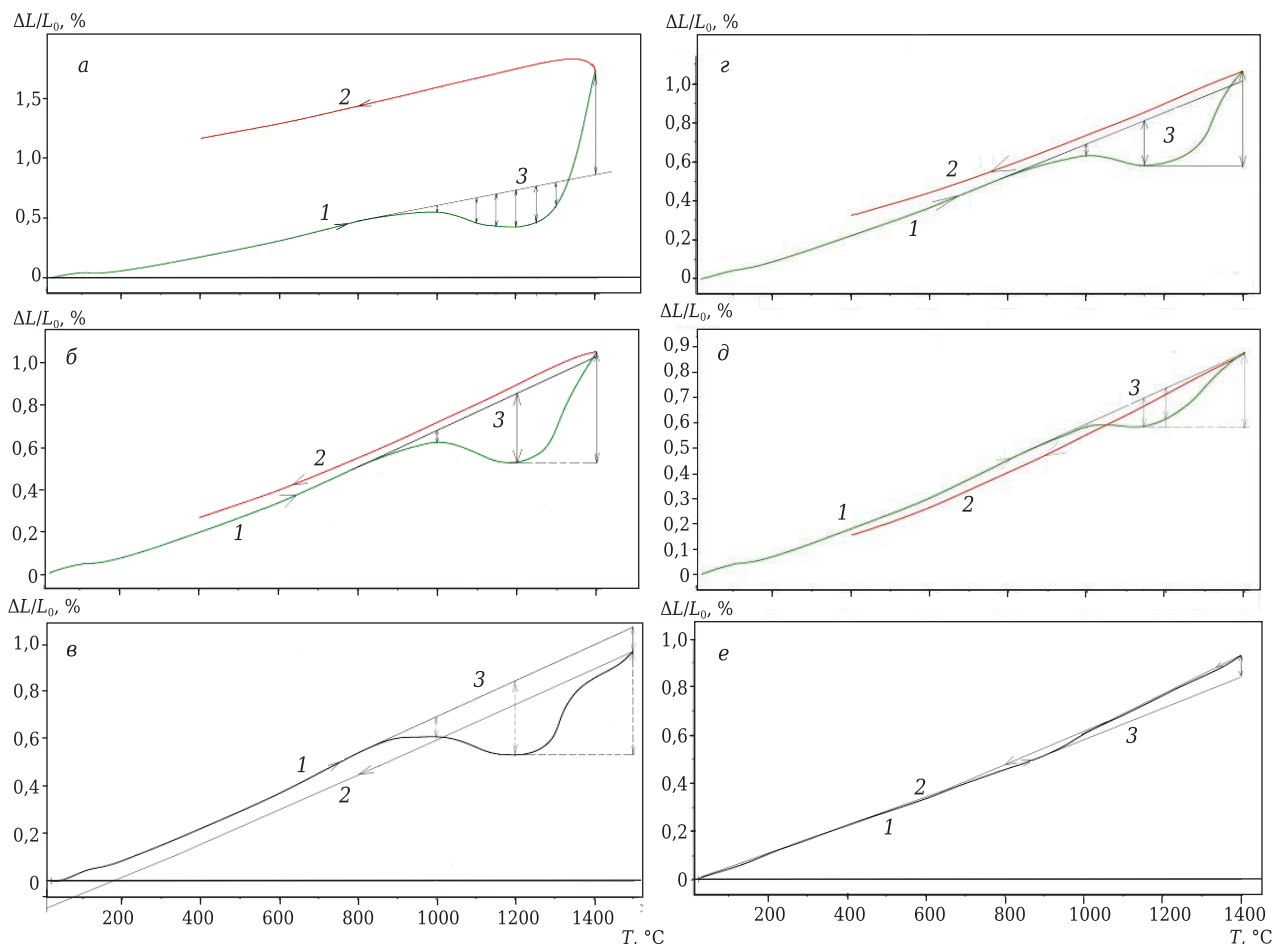


Рис. 7. Зависимость относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$ от температуры нагрева в dilatометре при скорости ее повышения 5 °C/мин (1) и последующего произвольного охлаждения (2, указано стрелками); 3 — экстраполированная прямая теплового расширения образцов на основе ВКВС композиционного состава: а — базовый состав; б — с 10 % SiC ($d_m = 5,7$ мкм); в — с 10 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм); г — с 15 % SiC ($d_m = 27,4$ мкм); д — с 30 % SiC ($d_m = 90$ мкм); е — с 30 % SiC (повторное измерение)

держанием в ВКВС композиционного состава 22 % плавленного электрокорунда [14]. Твердая фаза этой ВКВС характеризуется содержанием частиц размерами менее 1 мкм 11 %, менее 5 мкм 34 % и $d_m = 11$ мкм [14]. У образца этого состава в интервале 1000–1300 °C отмечается примерно такой же характер изменения размеров, как и у выше-рассмотренных (см. рис. 7, а, б). Однако в данном случае несмотря на некоторый рост образца его предшествующая усадка не компенсируется даже при повышении температуры нагрева до 1500 °C. В отличие от выше-рассмотренных данных о конечном росте образцов (см. рис. 7, а, б) в данном случае отмечается некоторая усадка (0,16 %). Это свидетельствует об образовании в материале существенно меньшего количества муллита. У образца этого состава m_{np} с учетом компенсации предшествующей дегидратации ($m_n = 0,5$ %) оказался существенно выше и составил 1,7 %, что соответствует $K_{ок}$ SiC 34 %. Следует отметить, что в данном случае существенный рост m_{np} обусловлен тем, что максимальная температура обжига образца была повышена от 1400 до 1500 °C.

Данные по тепловому расширению образца с 15 % SiC, $d_m = 27,4$ мкм и с содержанием в составе ВКВС композиционного состава 22 % плавленного электрокорунда [14] показаны на рис. 7, г. В данном случае эффект спекания образца, сопровождаемый усадкой, отмечается в том же интервале температур, который характерен для образцов предыдущих составов (см. рис. 7, б, в). Между тем различие в данном случае состоит в том, что показатели усадки при всех температурах спекания существенно ниже и не превышают 0,15 % (при 1200 °C). В интервале 1200–1250 °C уже отмечается эффект муллитизации, сопровождаемый уменьшением показателя усадки в полтора раза (от 0,15 до 0,10 %). Полная компенсация усадки, характеризующаяся точкой пересечения кривых 1 с экстраполированной прямой теплового расширения 3, достигается при температуре нагрева 1350 °C. Показатель линейного расширения (роста) после первого измерения $\Delta L/L_0$ в области 20–1400 °C составляет 0,36 %. После повторного измерения он изменяется на незначительную величину и составляет 0,14 %;

суммарное значение роста после повторного измерения 0,5 %. Показатель $m_{\text{пр}}$ массы после двукратного нагрева и охлаждения образца в dilatометре с учетом компенсации предшествующей дегидратации ($m_n = 0,5 \%$) составил 1,81 %. С учетом содержания в образце 15 % SiC его $K_{\text{ок}} = 24,1 \%$. Следует отметить, что для данного случая при сопоставлении с составом, представленным на рис. 7, в, снижение $K_{\text{ок}}$ обусловлено тем, что максимальная температура обжига образца составляла 1400 °C.

По сравнению с аналогичными данными, показанными на рис. 7, а, и для материалов с 10 и 15 % SiC (см. рис. 7, б–г) в данном случае (см. рис. 7, д) отмечается существенное отличие зависимости относительного изменения размеров образца от температуры нагрева. Прежде всего, в интервале 1000–1250 °C в данном случае отмечаются существенно меньшие показатели усадки. При этом максимальное ее значение (0,1 % при нагреве до 1150–1200 °C) более чем в 3 раза ниже, чем у образца с 10 % SiC (см. рис. 7, б). При этом компенсация усадки за счет процесса муллитизации материала, сопровождаемого ростом, достигается только при нагреве до 1400 °C. Из сопоставления данных по тепловому расширению образцов в интервале 1150–1400 °C следует, что у образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) этот показатель (0,29 %) почти в 2 раза ниже, чем у образца с 10 % SiC (0,53 %, см. рис. 7, б). При сравнении приведенных показателей с показателями базовой ВКВС (см. рис. 7, а) видно, что он составляет 1,32 %. Приведенные данные свидетельствуют о том, что у материалов данного состава в существенной степени замедляется процесс муллитизации, сопровождаемый ростом.

Существенное различие степени спекания (усадки) образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) и образцов, показанных на рис. 7, б–г, обусловлено не только повышенным содержанием SiC, но и существенно более крупным зерновым составом. Если d_m частиц SiC образцов, показанных на рис. 7, б–г, составляет 5,7 и 27,4 мкм соответственно, то для полидисперсного SiC $d_m = 90$ мкм. Таким образом, в данном случае вводимый в значительном объеме SiC можно считать микрозаполнителем. С учетом того, что истинная плотность SiC (3,21 г/см³) заметно ниже, чем у исходной ВКВС (3,55 г/см³), объемное содержание SiC в наполненной суспензии увеличивается от 30 мас. % до 32,2 об. %. С учетом того, что тепловое расширение SiC в интервале до 1000 °C составляет около 0,5 %, что примерно в 1,6 раза ниже, чем у Al₂O₃ (0,8 %), показатель расширения образца с 30 % SiC, как следует из рис. 7, д, составляет около 0,57 %, что заметно ниже, чем у образцов, показанных на рис. 7, б–г.

Показатель $m_{\text{пр}}$ после однократного нагрева и охлаждения образца с 30 % SiC (см. рис. 7, д) составил 1,63 %, что выше, чем у образца с

10 % SiC (см. рис. 7, б). Характерно, что в процессе повторного нагрева до 1400 °C в dilatометре показатель $m_{\text{пр}}$ увеличился только на 0,15 % (см. рис. 7, е), т. е. суммарное увеличение массы образца составило 1,78 %, что соответствует $K_{\text{ок}}$ SiC около 12 %. С учетом скорости нагрева образца 5 °C/мин (300 °C/ч) общая продолжительность его пребывания в интервале температур возможного окисления (1100–1400 °C) температур при этом 2 ч. Как показано в части 1 настоящей статьи [10], $m_{\text{пр}}$ массы образцов с аналогичным (30 %-ным) содержанием SiC после обжига при 1400 °C (выдержка 4 ч) составил 2 %, что вполне согласуется с вышерассмотренными данными. Следует отметить, что показатель теплового расширения образца после его повторного нагрева по сравнению с первичным (см. рис. 7, д) увеличился незначительно (от 0,57 до 0,60 %) в процессе нагрева до 1000 °C. Это также свидетельствует о незначительной степени окисления SiC и обусловлено прежде всего тем, что в данном случае SiC характеризуется существенно более крупным составом, который, как показано в части 2 статьи [11], обладает большей устойчивостью к окислению.

Из анализа экспериментальных данных, показанных на рис. 7, а–е, можно сделать вывод о том, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы реологические свойства как исходной (базовой) ВКВС боксита композиционного состава, так и с содержанием 15 % SiC, а также с добавками 1 и 2 % Si. Определен их тиксотропно-дилатантный характер течения. Изучено влияние металлического кремния Si (1, 2 %) в качестве добавки, снижающей температуру спекания и способствующей образованию закрытой пористости. Установлено, что максимальные значения $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ соответствуют образцам базового состава и составляют $\sigma_{\text{изг}} = 155$ МПа (1200 °C) и $\sigma_{\text{сж}} = 615$ МПа (1400 °C) соответственно, у образцов с 15 % SiC и Si (1, 2 %) $\sigma_{\text{изг}}$ составляют 126 и 118 МПа, $\sigma_{\text{сж}}$ 429 и 400 МПа соответственно (1300 °C). Определены $m_{\text{пр}}$ и $K_{\text{ок}}$ SiC и Si после обжига образцов при разных температурах. Установлено, что в интервале температур обжига 1300–1400 °C при понижении $P_{\text{отк}}$ до 2,7 и 1,6 % образцов с добавкой Si замедляется или тормозится процесс окисления SiC или Si. Анализ dilatометрических исследований показал, что в процессе неизотермического нагрева образцов, содержащих SiC в пределах 10–30 %, отмечается определенная степень окисления SiC и замедляется процесс муллитизации материала.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
3. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-Принт, 2018. — 360 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–31.
6. **Лавриненко, В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавриненко, Ю. Г. Гогоци. — М. : Металлургия, 1989. — 198 с.
7. **Medvedovski, E.** Large sized SiC based wear, corrosion and thermal shock resistant ceramics produced by thixotropic casting technology / E. Medvedovski // Adv. in Appl. Ceram. — 2012. — Vol. 111, № 586. — P. 311–322.
8. **Masakszu, Lida.** Effect of SiC oxidation on corrosion resistance of castable for metal line of blast furnace main trough / Lida Masakszu, Maeda Eizo, Okamoto Tsuyoshi // Taikabutsu Overseas. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 90–95.
9. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Goller Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 17–27.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 5. — С. 22–27.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС

композиционного состава: плавный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 11. Composite composition HCBS: fused corundum-bauxite, quartz glass and some properties of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 4. — P. 450–456.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 8–15.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 12. Composite composition HCBS: bauxite, electrocorundum, quartz glass, and some properties of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 514–520.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A. Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 652–659.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

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

19. **Кащеев, И. Д.** Оксидно-углеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

20. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с. ■

Получено 25.06.18
© П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский,
А. Ю. Колобов, 2018 г.

К. т. н. **З. А. Бабаханова**, д. т. н. **М. Х. Арипова** (✉)

Ташкентский химико-технологический институт,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.762.11+666.762.38].66.091.001.5

ВЫСОКООГНЕУПОРНЫЕ АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ШПИНЕЛЬНОЙ СВЯЗКЕ

На основе электрокорунда (Казогнеупор), зинельбулакского талька (Узбекистан), обогащенного графитового концентрата (Узбекистан) синтезированы шлакоустойчивые высокоогнеупорные алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы. Кристаллическая структура материалов представлена корундом и шпинелью. Огнеупорность керамических образцов выше 1800 °С, плотность 2520–2880 кг/м³, водопоглощение 6,75–11,71 %, открытая пористость 16–29 %, предел прочности при сжатии 100–120 МПа.

Ключевые слова: алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы, шпинельная связка, электроплавленный корунд, талькомагнезит, графитовый концентрат.

В настоящее время черная металлургия является одним из основных потребителей огнеупоров — на ее долю приходится до 70 % общего потребления огнеупоров. При этом использование огнеупоров с более длительным сроком службы приводит к снижению удельного расхода огнеупоров. На современном этапе в странах Северной Америки, Европы и Японии потребление огнеупоров на 1 т стали составляет от 8 до 10 кг, в то время как уровень потребления в России, Китае и в других странах с развивающейся экономикой существенно выше — около 23 кг/т стали. Однако такие высокие уровни потребления существенно снизятся в течение следующих пяти лет, поскольку для черной металлургии с внедрением инновационных технологий производства стали требуются все более сложные огнеупорные материалы [1].

Использование в качестве огнеупоров керамических материалов объясняется удачным сочетанием их огнеупорности, термостойкости, износостойкости, шлако- и кислотоустойчивости, теплопроводности и других свойств. К таким материалам относятся корундовая, алундовая, высокоглиноземистая керамика, материалы на основе карбида кремния, периклаза, графита и др.

Для футеровки наиболее ответственных участков тепловых агрегатов черной и цветной металлургии предложены высокостойкие огнеупоры шпинельнопериклазоуглеродистого

состава [2]. В качестве основных компонентов композиции на органической связке были использованы зернистый периклаз, мелкозернистая алюмомagneзиальная шпинель, углеродсодержащий материал, а также небольшие количества комбинированного антиоксиданта на основе порошка алюминия, алюмомagneзиевого сплава и порошка карбида кремния. Синтезированные материалы отличались повышенной устойчивостью к шлакам низкоосновного характера, пониженной окисляемостью и повышенным показателем термостойкости. Однако использование активных порошков металлов вызывает затруднения при проведении технологических процессов и создает экологические проблемы на производстве. Кроме того, использование предварительно синтезированной и измельченной алюмосиликатной шпинели при получении огнеупорного материала [3] требует значительных дополнительных энергозатрат.

На сегодняшний день актуальными являются разработки в области синтеза новых высокоогнеупорных шлакоустойчивых керамических материалов для различных переделов металлургического производства. В связи с этим цель настоящего исследования — изучение системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в поле кристаллизации алюмомagneзиальной шпинели, муллита, форстерита и корунда для получения шлакоустойчивых огнеупоров на основе природных и синтетических материалов. В качестве основного объекта исследования для синтеза алюмопериклазоуглеродистых керамических огнеупоров были выбраны составы на основе корунда, талька, оксида магния, графита. Были синтезированы массы с содержанием электрокорунда (Казогнеупор) от 90 до 70 мас. %, зинельбулакского



М. Х. Арипова
E-mail: aripova1957@yandex.ru

талька (Узбекистан) — от 5 до 30 мас. % и обогащенного графитового концентрата (Узбекистан) — от 5 до 10 мас. %, химический состав которых приведен в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведен состав марки АПУК-70 (алюмопериклазоуглеродистые ковшевые изделия с массовой долей Al_2O_3 не менее 70 %) по ГОСТ 5341–2016 [4].

Электроплавленный корунд завода «Казогнеупор» содержит, мас. %: Al_2O_3 98,11–98,79, SiO_2 0,13–0,30, Fe_2O_3 0,20–0,58, CaO 0,27–0,70 и имеет следующие показатели: огнеупорность 2050 °С, ТКЛР $8 \cdot 10^{-6}$ – $9 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, плотность 3800–3920 кг/м³. Электрокорунд химически стоек, инертен, представлен в основном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Талькомагнезит Зинельбулакского месторождения представлен тальком (41,0 мас. %), магнезитом (56,2 мас. %), железистым гидрокарбонатом магнезия $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)$ (1,2 мас. %), Fe_2O_3 (0,8 мас. %), вуститом FeO (0,8 мас. %). Обогащенный графитовый концентрат получен путем флотационного и химического обогащения графитсодержащей руды проявления Захчахона Республики Узбекистан [5]. Химический состав графитового концентрата представлен графитом (>90 мас. %), зольность концентрата 9,7 %.

Образцы получали полусухим формованием на лабораторном прессе под давлением 20 МПа и обжигали в печи с силистовыми нагревателями при 1000–1450 °С в течение 2 ч. Физико-механические свойства синтезированных материалов приведены в табл. 2. Механические свойства образцов определяли методом разрушающего динамического резонанса на пяти образцах. Предел прочности при сжатии варьировался от 100 до 120 МПа, огнеупорность образцов, определенная в условиях ТПП «Огнеупор», выше 1800 °С. Анализ физико-механических свойств образцов показал, что образцы составов 3–4 и 8–9 демонстрируют минимальные значения пористости и водопоглощения, что вызвано присутствием в их составе относительно высокого содержания плавней, допустимых по ГОСТ 5341–2016. Следует отметить, что одновременное присутствие в системе оксидов кальция и магнезия способно сдвинуть равновесие в сторону формирования легкоплавких эвтектик, в связи с чем в составе магнезиальных огнеупоров оптимальным является минимальное количество CaO .

Структуру опытных образцов изучали микроскопическим, электронно-

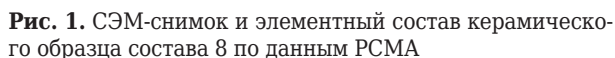
Таблица 1. Химический состав синтезированных материалов и алюмопериклазоуглеродистого материала марки АПУК-70 по ГОСТ 5341–2016 [4], %

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	C
Синтезированный состава:							
1	2,52	89,76	0,44	0,18	1,62	0,92	4,57
2	4,63	85,71	0,69	0,21	3,27	0,88	4,62
3	6,78	81,57	0,95	0,24	4,95	0,84	4,66
4	8,97	77,35	1,22	0,27	6,67	0,80	4,71
5	2,59	87,82	0,44	0,23	1,62	0,90	6,41
6	4,70	83,75	0,69	0,27	3,27	0,86	6,48
7	6,85	79,59	0,95	0,30	4,95	0,82	6,55
8	9,05	75,34	1,22	0,33	6,68	0,78	6,61
9	13,58	66,57	1,76	0,40	10,23	0,70	6,76
10	2,69	84,91	0,43	0,32	1,62	0,87	9,16
11	4,80	80,80	0,69	0,36	3,27	0,83	9,26
12	6,95	76,61	0,95	0,39	4,96	0,79	9,36
13	9,16	72,32	1,21	0,42	6,68	0,75	9,45
АПУК-70	Не норм.	> 70	Не норм.		5–11	Не норм.	> 5

Таблица 2. Физико-механические свойства опытных керамических образцов

Образец	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Истинная плотность, г/см ³
Состава:			
1	21,79	9,45	2750
2	19,65	8,41	2760
3	18,10	7,63	2820
4	15,81	6,75	2880
5	22,82	10,52	2520
6	21,51	9,45	2630
7	18,47	9,07	2770
8	17,31	8,33	2790
9	17,12	8,02	2810
10	28,69	11,71	2660
11	27,35	10,67	2680
12	25,23	10,21	2700
13	22,78	9,90	2730
АПУК-70	9 (до коксования); факультативно (после коксования)	–	–

Обжиг при 1450 °С приводит к формированию структуры шпинели MgAl_2O_4 , при этом кристаллическая фаза образца, по данным РФА, представлена двумя минералами (рис. 2): корундом Al_2O_3 (от 60 до 70 %) и шпинелью MgAl_2O_4 (от 30 до 40 %). Учитывая склонность шпинели к образованию твердых растворов широкого диапазона, в синтезируемом материале следует ожидать образования твердых растворов с периклазом, глиноземом и оксидами железа со структурой шпинели — шпинелидов. Вследствие близости ионных радиусов железа и магния оксид железа (II) может распределяться в виде изоморфной примеси и образовывать твердые растворы замещения. Действительно, результаты энергодисперсионного РСМА (см. рис. 1) показали, что новообразованная магнезиальная шпинель содержит повышенную концентрацию железа. Высокое содержание алюминия также свидетельствует об образовании твердого раствора шпинели с глиноземом. Анализ диаграммы состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показал, что температура эвтектики твердого раствора шпинели с глиноземом составляет 1920 °С. Таким обра-



зом, образование шпинелидов не приводит к снижению огнеупорности материалов и позволяет получать высокоогнеупорные изделия с температурой плавления не ниже 1900 °С.

25

фаза образования зерен. Алумосиликатные огнеупоры, эксплуатируемые при низких температурах (до 1000 °С), содержат фазы связи, образованные при взаимодействии минералов глин с глиноземом с образованием муллита и стеклофазы. В углеродно-окисидных огнеупорах наличие фенольной смолы или пека в качестве связки приводит к образованию реактивной углеродной связи. В нашем случае фаза связи представлена шпинелью и высокоглиноземистой фазой переменного состава.

Основное уплотнение материалов производится на стадии прессования, поэтому при синтезе огнеупоров крайне важно получение материалов с более высокой плотностью и меньшими значениями водопоглощения и пористости. Увеличение плотности материала способствует по-

вышению химической и термической стойкости огнеупорного материала. Стадия обжига образцов обеспечивает образование связей между компонентами материала и способствует повышению его прочности. В порошковой технологии синтеза керамики чем мельче частицы связки, тем она более реакционно-способна и обеспечивает лучшее связывание частиц материала. Это в основном способствует упрочнению керамического материала, однако с учетом того, что в его составе имеется большое количество разнообразных по свойствам фаз, это может привести также к образованию микротрещин, остаточных напряжений и пор, возникающих при несоответствии теплового расширения компонентов.

Образующаяся в результате твердофазовых реакций в составе керамического материала

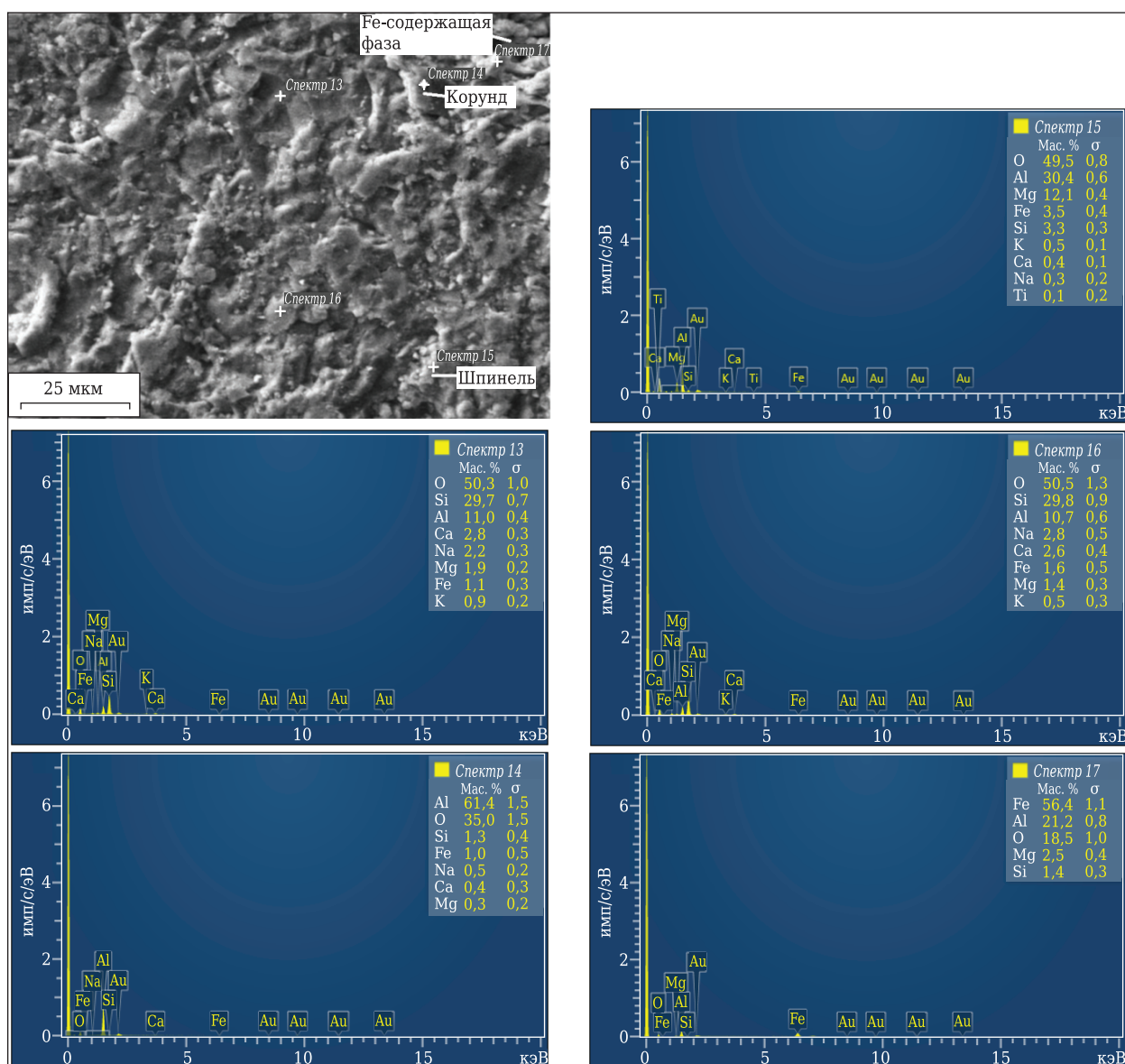


Рис. 3. СЭМ-снимок керамического образца состава 8 после испытания на шлакоустойчивость: спектр 13 — алумосиликатная связка; спектр 14 — корунд; спектр 15 — шпинель; спектр 16 — алумосиликатная фаза; спектр 17 — зона диффузионного проникновения шлака АГМК по порам керамического образца

магнезиальная, или «благородная», шпинель $MgAl_2O_3$ широко используется как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал [6, 7] в связи с высокой температурой плавления — 2135 °С. При этом шпинели в основном синтезируют путем спекания или электроплавки тонкодисперсной смеси оксидов. По отношению к металлургическим шлакам шпинель более устойчива, чем корунд. При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления. В работах [2, 3, 8] для получения высокоогнеупорных материалов осуществлялся предварительный синтез шпинели при 1500–1800 °С. В опытных образцах, полученных нами на основе корунда, талька и графита (оптимальные составы 6–8), синтез шпинели происходит при более низких температурах (1450 °С) в процессе обжига изделий и позволяет сократить технологический этап предварительного синтеза шпинели, что обеспечивает значительную экономию энергетических затрат.

Шлакоустойчивость образцов определяли статическим методом в металлургическом шлаке Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) с выдержкой при 1550 °С 2 ч. Химический состав шлаков медеплавильного производства АГМК, %: Cu 0,66, Pb 0,1, Zn 0,9, S 1,2, Fe 33,19, SiO_2 34,65 [9]. Визуальный и СЭМ-анализ показал, что образцы на поверхности и на срезах не подверглись разрушению (рис. 3), глубина проникновения шлака в образец в пределах 2,5–3,0 мм. Как видно из рис. 3, основные кристаллические фазы в керамическом образце после испытания на шлакоустойчивость представ-

лены крупными кристаллами корунда (10–25 мкм), мелкокристаллической фазой шпинели (1–5 мкм). Количество алюмосиликатной связки увеличивается, а проникновение металлургического шлака происходит в небольших количествах по границе фаз и порам образца.

Результаты определения шлакоустойчивости синтезированных материалов показали, что по химическим свойствам наиболее устойчивыми к воздействию расплавленных металлов являются образцы составов 4 и 8 с содержанием 5 и 7 мас. % графитового концентрата соответственно. Это обусловлено оптимальным соотношением физико-механических характеристик материалов и химического состава образцов. Образцы составов 4 и 8 обладают низкими значениями открытой пористости (15,81 и 17,31 %) и водопоглощения (6,75 и 8,33 %) и высокой плотностью (2880 и 2790 кг/м³) по сравнению с другими синтезированными образцами (см. табл. 2). С учетом наблюдаемой диффузионной природы проникновения металлургического шлака по порам керамических образцов образование плотной кристаллической структуры способствует повышению шлакоустойчивости синтезированных материалов.

Таким образом, на основе электрокорунда, талькомагнезита и графитового концентрата синтезированы алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы, отличающиеся повышенными огнеупорностью и шлакоустойчивостью. Испытания на огнеупорность, определенные в условиях ТПП «Огнеупор», показали, что синтезированные материалы относятся к высокоогнеупорным с температурой плавления выше 1800 °С.

Библиографический список

1. **Lee, W. E.** Refractories: controlled microstructure composites for extreme environments / W. E. Lee, S. Zhang, M. Karakus // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 6675–6685.
2. **Пат. 2167123 Российская Федерация.** Шпинельнопериклазоуглеродистый огнеупор / Чуклай А. М., Гореев Н. Г., Шатилов О. Ф., Бибаев В. М., Гушин В. Я., Коптелов В. Н., Фролов О. И., Спесивцев С. В., Елкина Т. Б. — № 97118322/03 ; заявл. 30.10.97 ; опубл. 20.05.01, Бюл. № 14.
3. **Кащеев, И. Д.** Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола : тез. докл. всероссийской конф. «Керамика и композиционные материалы» / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — 20–27 июня 2004 г., г. Сыктывкар. — С. 184, 185.
4. **ГОСТ 5341–2016.** Изделия огнеупорные для футеровки сталеразливочных ковшей. Межгосударственный стандарт. — Введ. 2017. — 01–01. — М. : Стандартинформ, 2016.
5. **Babakhanova, Z.** The study of the mineralogical composition and flotation parameters of quartz-graphitized schist / Z. Babakhanova, M. Aripova,

N. Khodjaev, R. Khamidov // Chemistry & Chemical Technology. — 2016. — Vol. 10, № 3. — P. 343–348.

6. **Карташов, В. В.** Наномодифицированные оксидные керамические материалы / В. В. Карташов, А. В. Власов, Э. И. Денисова, Д. К. Алешин // VI научно-техническая конференция ОАО «ОКБ «Новатор», 24–26 марта 2008 г., Екатеринбург. — С. 91, 92.

7. **Resende, W. S.** Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining / W. S. Resende, R. M. Stoll, S. M. Justus [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 1419–1427.

8. **Пат. 20768849 Российская Федерация.** Углеродсодержащий огнеупор / Семянников В. П., Гельфенбейн В. Е., Журавлев Ю. Л., Гушин В. Я. — № 96 96113624 ; заявл. 22.07.96 ; опубл. 10.04.97.

9. **Санакулов, К. С.** Состояние и тенденции развития комплексного использования отходов цинкового и медно-молибденового производства АГМК / К. С. Санакулов // Горный вестник Узбекистана. — 2017. — № 2 (69). — С. 139–144. ■

Получено 03.04.18
© З. А. Бабаханова,
М. Х. Арипова, 2018 г.

К. т. н. **Д. А. Иванов**¹ (✉), к. т. н. **А. И. Ситников**², **Г. Е. Вальяно**³,
к. ф.-м. н. **Т. И. Бородин**³, д. т. н. **С. Д. Шляпин**¹

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

² ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения
имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

³ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур
РАН», Москва, Россия

УДК 666.3-127:546.62-31

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗОНАЛЬНОГО УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА ПАП-2

Рассмотрены технологические аспекты получения пористой керамики на основе $\alpha-Al_2O_3$ с использованием эффекта зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания на воздухе чешуйчатых частиц алюминиевого порошка ПАП-2. Показано, что формирование пористой структуры в спеченном материале идет по механизму локального отрыва по границам агломератов с образованием открытых межагломератных пор, а также из-за возникновения системы закрытых внутризеренных пор. Свойства полученной керамики: плотность 2,45 г/см³, пористость общая 39 %, открытая 30 %, закрытая 9 %, предел прочности при изгибе 50–60 МПа.

Ключевые слова: пористая алюмооксидная керамика, алюминиевый порошок ПАП-2, фильтрационное горение (ФГ), зональное уплотнение, межагломератные и внутризеренные поры.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые керамические материалы востребованы для применения в качестве эффективной высокотемпературной теплоизоляции в различных тепловых агрегатах [1–6]. Они широко используются также как фильтры, мембраны и носители катализаторов [7, 8]. Этим обусловлена разработка новых технологических подходов для создания таких изделий, в которых сочетается высокая пористость с достаточным уровнем прочностных характеристик при обеспечении заданных теплофизических и эксплуатационных свойств (например, теплопроводности, термостойкости, коррозионной стойкости, дополнительной усадки).

Весьма перспективно получение таких материалов с использованием в качестве исходного сырья дисперсного бёмита — продукта гидротермального синтеза из порошка алюминия [7]. В этом случае достигается возмож-

ность совмещения в материале нанопористой и нанокристаллической структуры, что обеспечивает повышение прочности изделий. Образование мезопор в керамике фиксировали при использовании в качестве выгорающей добавки мелкодисперсной сажи [8]. Для изготовления пористой проницаемой керамики известно использование упрочняющего связующего (высокодисперсного порошка корунда, а также смеси высокодисперсных порошков SiC и MgO), добавляемого к порошковой массе со специально подобранным зерновым составом из электроплавленного корунда [9].

Ранее нами была показана возможность экономичного способа получения пористой термостойкой керамики на основе Al_2O_3 сферолитного строения и теплоизоляции из каолиновых волокон с применением метода фильтрационного горения (ФГ) на воздухе порошковых заготовок (ПЗ), содержащих алюминиевый порошок промышленной марки ПАП-2 [10]. В этом случае алюминиевый порошок выполнял функцию пластичной связки и компонента, при нагревании которого происходили зажигание ПЗ и протекание экзотермической реакции горения алюминия в ее объеме. По завершении ФГ проводили



Д. А. Иванов
E-mail: dali_888@mail.ru

спекание ПЗ на воздухе при 1500 °С, обеспечивая полное окисление алюминия.

В рамках настоящей работы предлагается технологический подход, позволяющий формировать пористую структуру в алюмооксидной керамике за счет реализации эффекта зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания порошка ПАП-2 на воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного сырья использовали алюминевый порошок марки ПАП-2 (ГОСТ 5494) с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины. Предварительно его нагревали на воздухе до 350 °С и выдерживали в течение времени, обеспечивающего выжигание стеарина с поверхности его частиц и формирование замещающих стеарин пассивирующих алюмооксидных пленок. Полученный порошок загружали в огнеупорную емкость и нагревали на воздухе до 550 °С, инициируя зажигание его поверхности и последующее горение всего объема порошка. Длительность горения загрузки порошка массой 50 г 10–15 с, максимальная яркостная температура горения около 2000 °С. После завершения горения формировался спек — продукт быстрого сгорания ПАП-2. Его измельчали в планетарной мельнице, используя емкости-барабаны и сферические помольные тела из корунда. Из измельченного спека под давлением 200 МПа прессовали опытные образцы и спекали их на воздухе при 1700 °С в течение 2 ч.

Кроме того, порошок ПАП-2 нагревали на воздухе по режиму (рис. 1), обеспечивающему его медленное окисление в режиме тления, для сравнения его конечного фазового состава с составом продукта быстрого сгорания ПАП-2. С этой целью навеску ПАП-2 ($m_0 = 0,5145$ г) на алюмооксидной подложке помещали в муфельную печь и нагревали до заданной температуры $T_{\text{зад}}$ (от 400 до 900 °С с шагом 50 °С) с последующей изотермической выдержкой 5 ч. Суммарная длительность окислирования навески составила 55 ч.

Авторы настоящей статьи предложили оценивать толщину алюмооксидной пленки h на чешуйчатых частицах после каждой термообработки навески ПАП-2 расчетным методом, используя следующие зависимости:

$$S_{\text{и}} = 0,5145 \cdot S_{\text{уд}} = m_0 \cdot S_{\text{уд}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{и}}$ — поверхность навески ПАП-2, м²; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность ПАП-2, м²/г, $S_{\text{уд}} = 4,1322$ м²/г;

$$A = (m_i - m_0)/m_0 \cdot 100, \quad (2)$$

где A — относительное приращение массы навески ПАП-2 после термообработки на воздухе при $T_{\text{зад}}$, %; m_i — текущее значение массы на-

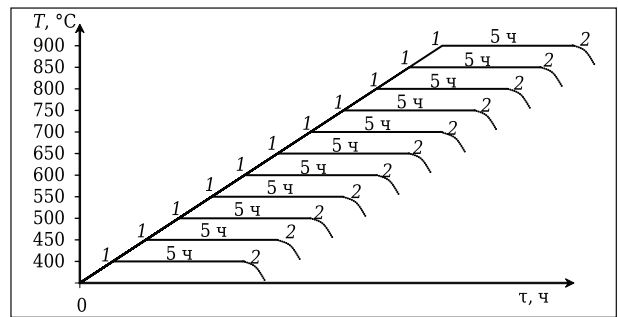


Рис. 1. Режим термообработки навески ПАП-2 на воздухе (T — заданная температура; τ — время); 1 и 2 — начало и окончание изотермической выдержки соответственно

вески ПАП-2 после термообработки на воздухе при $T_{\text{зад}}$;

$$B = A \cdot m_0 / 100, \quad (3)$$

где B — количество образовавшейся оксидной фазы после термообработки на воздухе при $T_{\text{зад}}$, г;

$$C = B / \rho, \quad (4)$$

где C — объем образовавшейся оксидной фазы после термообработки на воздухе при $T_{\text{зад}}$, см³; ρ — теоретическая плотность образовавшейся $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, г/см³, $\rho = 3,65$ г/см³;

$$h = C / S_{\text{и}} \cdot 10^3, \quad (5)$$

где h — толщина алюмооксидной пленки после каждой последующей термообработки на воздухе, нм.

Далее, используя метод подстановки выражений (1)–(4) в зависимость (5), получаем

$$h = [(m_i - m_0) / \rho \cdot m_0 \cdot S_{\text{уд}}] \cdot 10^3. \quad (6)$$

Следует отметить, что зависимость (6) является оценочной, поскольку не учитывает возможное изменение удельной поверхности ПАП-2 вследствие его термообработки на воздухе; возможны как некоторое агломерирование частиц вследствие их припекания, так и их диспергирование в результате образования мелкодисперсных продуктов сгорания в режиме тления. Кроме того, пренебрегали исходной толщиной образующейся пассивирующей алюмооксидной пленки на частицах ПАП-2 после выжигания стеарина, считая, что она мала и может составлять 0,5–1,0 нм [11].

Рентгенофазовый анализ материалов проводили на установке ДРОН-3 (излучение $\text{Cu K}\alpha$) по стандартной методике, локальный рентгеноспектральный анализ (EDX) и изучение микроструктуры изломов образцов проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием системы EDAX. Удельную поверхность порошка ПАП-2 определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе Micromeritics Tristar 3000, предел прочности при изгибе — на призматических образцах размерами 8×8×50 мм, используя 3-то-

чечную схему нагружения при скорости деформирования 1 мм/мин на установке Tiratest-2300, плотность, пористость и относительную объемную усадку образцов рассчитывали по общепринятой методике [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности медленного оксидирования порошка ПАП-2 на воздухе в интервале 400–900 °С

Установлено, что оксидирование частиц ПАП-2 в режиме тления приводит к формированию на их поверхности пленок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нагреве до температуры ниже 900 °С (см. таблицу). При реализации режима $T_{\text{зад}} = 900$ °С, $\tau = 5$ ч вследствие увеличения коэффициента диффузии наблюдается синтез многофазной оксидной составляющей в поверхностных пленках алюминиевых частиц и рентгеноаморфного вещества. При этом расчет интегральной плотности многофазного оксидного компонента в этих пленках становится невозможным из-за неопределенности вклада рентгеноаморфного вещества в данное свойство. Поэтому при расчете толщины оксидной пленки h с использованием зависимости (6) условно принимали величину ρ , равную 3,65 г/см³. Следует отметить, что полного окисления алюминия добивались при нагреве порошка на воздухе до 1630 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 5 ч (см. таблицу).

Геометрическая интерпретация зависимости (6) (рис. 2) позволяет выявить некоторые особенности оксидирования плоских чешуйчатых частиц ПАП-2. Видно, что возрастание h в

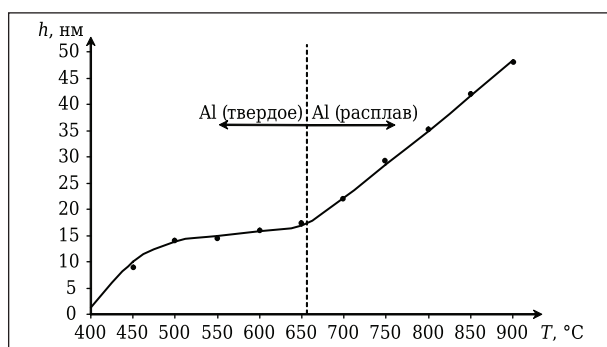


Рис. 2. Зависимость толщины h алюмооксидной пленки на плоских чешуйчатых частицах от заданной температуры термообработки T на воздухе навески порошка ПАП-2 (τ при каждой заданной температуре — 5 ч)

интервале от 400 до 600 °С описывается кривой насыщения. До 600 °С приращение этого параметра «затормаживается» защитным действием плотных алюмооксидных пленок, формирующихся на поверхности чешуйчатых частиц и препятствующих диффузии кислорода воздуха к алюминию. После превышения температуры плавления $T_{\text{пл}}$ алюминия зависимость h от заданной температуры термообработки носит линейный характер (в точке, соответствующей $T_{\text{пл}}$ Al, наблюдается перегиб). При этом плотные алюмооксидные пленки удерживают перегретый ($>T_{\text{пл}}$) алюминиевый расплав. В интервале 660–900 °С наблюдается монотонное возрастание h из-за увеличения газопроницаемости поверхностных алюмооксидных пленок на алюминиевых частицах при повышении температуры в результате их термического расширения. Вероятно, что выход алюмооксидной фазы в данном случае мог значительно возрасти при возникновении разрывов в оксидных пленках и выхода расплава на их поверхность. Однако этот процесс предотвращался за счет моментальной пассивации расплава новой оксидной пленкой благодаря экзотермической реакции: алюминий (расплав) + кислород воздуха (газ). Следует отметить, что максимальное значение h (47 нм), достигнутое при 900 °С, соответствует нанодиапазону.

Особенности оксидирования порошка ПАП-2 путем его горения на воздухе (максимальная яркостная температура ~ 2000 °С)

Спецификой этого процесса являются синтез весьма небольшого количества высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образование AlN и AlON в качестве доминирующих фаз — продуктов горения. Фазовый состав пека, полученного в результате горения порошка ПАП-2 на воздухе (в числителе — содержание кристаллической фазы, %, в знаменателе — средний размер ее ОКР, нм): AlN 41/100, AlON 28/44, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2/10, Al 29/100. При этом фиксируется сохранение значительной доли неокисленного алюминия.

Можно полагать, что быстрый разогрев алюминиевого порошка ПАП-2 до значительной температуры, составляющей примерно $3T_{\text{пл}}$ Al, активизирует преимущественное взаимодействие чешуйчатых частиц алюминия с адсорбирован-

Фазовый состав порошка ПАП-2 в зависимости от режима его термообработки на воздухе

Режим термообработки ПАП-2	Содержание кристаллической фазы, мас. %					Содержание рентгеноаморфной фазы, мас. %
	Al ₂ O ₃ *				Al	
	δ	γ	θ	α		
650 °С, 5 ч	—	60/14	—	—	40/100	—
750 °С, 5 ч	—	76/10	—	—	24/100	—
900 °С, 5 ч	26/29	17/10	16/20	10/100	3/100	28
1630 °С, 5 ч	—	—	—	100/100	—	—

* В числителе — содержание кристаллической фазы, в знаменателе — средний размер ее ОКР, нм.

* В числителе — содержание кристаллической фазы, в знаменателе — средний размер ее ОКР, нм.

ными и удерживающимися на их поверхности молекулами азота из газовой среды ($N_2 + 2-8 \text{ об. } \% O_2$), в которой производили длительный помол алюминиевого сырья для получения порошка [13]. К тому же в этом случае следует учесть возможность механического легирования алюминиевых частиц атомами азота вследствие длительного ударно-истирающего воздействия твердосплавных помольных тел, результатом которого является внедрение атомов азота в кристаллическую решетку алюминия. Тогда при высокоскоростном нагреве ПАП-2 до максимальной температуры горения десорбция молекул азота не успевает произойти, поэтому инициируется преимущественный синтез AlN и $AlON$. В этом случае синтез этих фаз при температуре, превышающей $T_{пл} Al$, будет происходить за счет реакций в системе газ (N_2) — расплав (Al) в объеме частиц при защитном действии оксидных пленок, удерживающих расплав. При этом, как было показано ранее (см. таблицу), при медленном нагреве ПАП-2 и длительной изотермической выдержке t наблюдалось образование исключительно разных модификаций Al_2O_3 , что свидетельствует о протекании полной десорбции молекул азота с поверхности чешуйчатых частиц в этих условиях.

Состав спека, образующегося после завершения горения ПАП-2 (рис. 3, а), характеризуется крайне неоднородной структурой. Наблюдается образование сrostков 1 из полиэдрических частиц, поперечные размеры которых составляют 60–70 нм (рис. 3, б). Формирование таких нанополитронов объясняется, по-видимому, процессом каплеобразования из комкованных обломков чешуйчатых частиц и пылевидной фракции ПАП-2

при резком перегреве ($> T_{пл} Al$) с последующей реакцией капле расплава с газовой фазой и их кристаллизацией. Структура спека представлена также изометричными 2 и столбчатыми 3 морфологическими объектами, состоящими из пластинчатых частиц (рис. 3, в, г). Эти частицы наследуют форму плоских чешуек ПАП-2. При этом они приобретают в основном тетрагональную и гексагональную огранку вследствие интенсивного испарения алюминия с кромок чешуек и их прямолинейного выравнивания, обеспечивающего минимальное значение поверхностной энергии рассматриваемой порошковой системы. Следует отметить, что в объеме столбчатых морфологических объектов пластинчатые частицы припеклись по сопрягаемым плоскостям.

В структуре спека формируются также нитевидные кристаллы 4 и тонкие волокна 5 (рис. 3, г, д). Согласно данным EDX их элементный состав представлен алюминием и азотом. Это позволяет сделать вывод, что эти структурные элементы состоят из нитрида алюминия. Они возникают, вероятно, по механизму испарения – конденсации, который реализуется следующим образом. В процессе горения происходит активное испарение алюминия (как было показано ранее [14], упругость паров Al при горении в данной температурной области достаточно высока и составляет от 245 до $164 \cdot 10^2$ Па). При этом пары алюминия в поровом пространстве порошковой засыпки ПАП-2 взаимодействуют с атомами азота, которые являются газовым компонентом — продуктом частичной десорбции N_2 с поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц. В результате этого газофазного взаимодействия происходит синтез паров

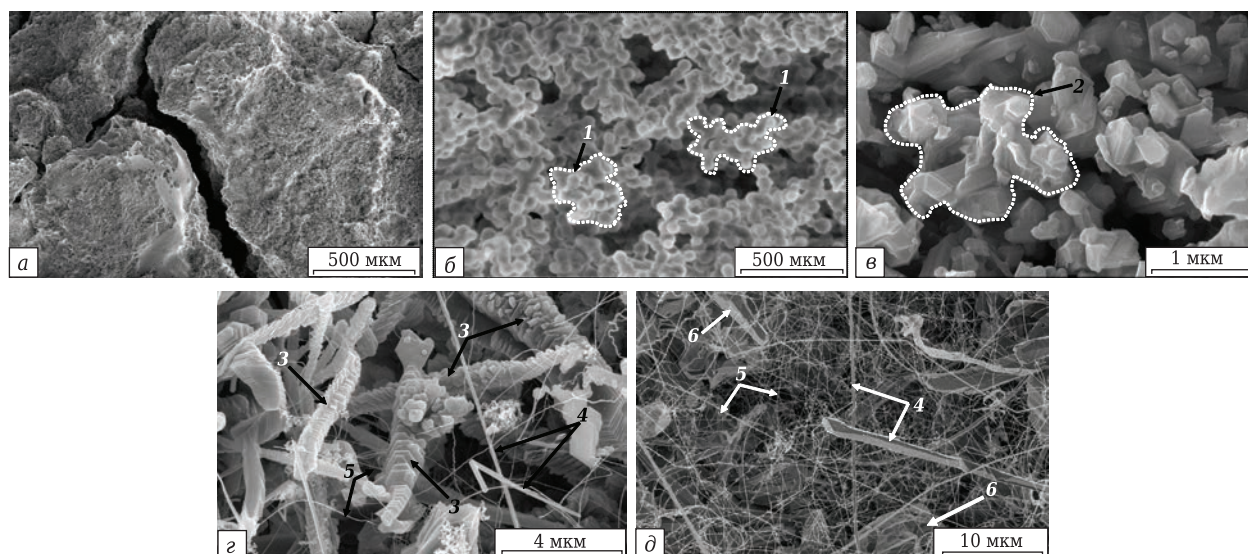


Рис. 3. Структура спека, полученного в результате горения порошка ПАП-2 на воздухе: а — общий вид спека; б — полиэдрические частицы в составе сrostков 1; в — пластинчатые частицы в составе изометричного морфологического объекта 2; г — пластинчатые частицы в составе столбчатых морфологических объектов 3; 4 — нитевидные кристаллы; 5 — тонкие волокна; д — 4 — нитевидные кристаллы; 5 — тонкие волокна; 6 — пластинчатые частицы

AlN, которые конденсируются в объеме спека в виде нитевидных кристаллов и тонких волокон при его охлаждении [15, 16].

Структура частиц спека после его измельчения в планетарной мельнице

В результате измельчения спека был получен порошок, состоящий из пористых агломератов 1 (рис. 4, а). Их размеры укладываются преимущественно в интервал 5–100 мкм. Они формируются из наночастиц, которые являются продуктом измельчения морфологических объектов, входящих в состав спека. Между такими частицами нанодиапазона действуют дисперсионные силы, что определяет достаточно высокую прочность образующихся агломератов. Пористая структура агломерата показана на рис. 4, б.

Следует отметить, что сохранение в составе спека определенной доли неокисленного алюминия, как показано выше, позволяет прессовать полученный порошок без временной органической связки благодаря пластичности металлической составляющей. При этом в процессе измельчения спека происходит «намазывание» алюминия на поверхность агломератов.

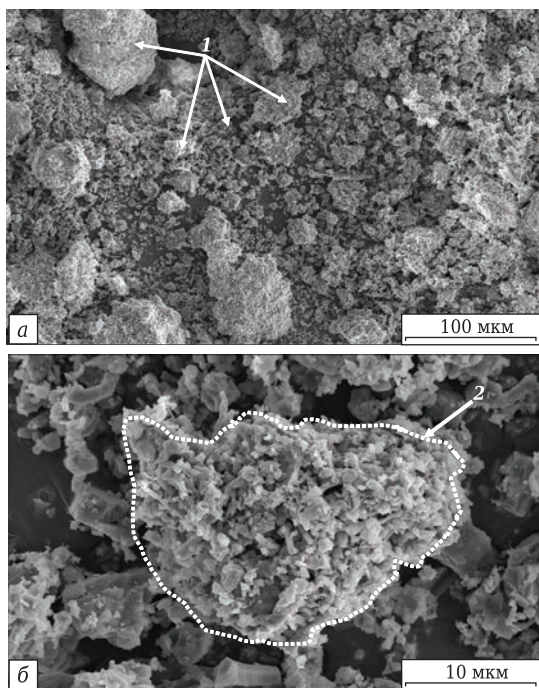


Рис. 4. Частицы порошка, полученного в результате измельчения спека — продукта горения на воздухе порошка ПАП-2: а — пористые агломераты 1 (общий вид); б — пористая структура агломерата 2

Физико-механические свойства и особенности структуры спеченной керамики

Полученная керамика характеризуется сочетанием значительной пористости (Π) и относительной объемной усадки ($\Delta V/V_0$), что является особенностью спекания наноразмерных порош-

ковых систем, а также имеет достаточно высокий для высокопористого материала предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$. Плотность керамики составляет 2,45 г/см³, Π общая, открытая и закрытая соответственно 39, 30, 9 %, $\Delta V/V_0$ 40 %, $\sigma_{изг}$ 50–60 МПа. Фазовый состав усредненной порошковой пробы, полученной измельчением спеченного образца, представлен следующими кристаллическими фазами, об. %: α -Al₂O₃ 97, гиббсит Al₂O₃·3H₂O 2,5, Al 0,5. Размер ОКР этих фаз 100, 24 и 42 нм соответственно. Такой фазовый состав свидетельствует о полном термическом разложении в процессе спекания нитридной и оксинитридной фаз, присутствующих в исходном порошке, и синтезе α -Al₂O₃. Образование гиббсита происходит, по-видимому, благодаря чрезвычайно высокой активности развитого порового пространства материала по отношению к влаге атмосферного воздуха на стадии охлаждения после спекания. Можно полагать также, что наличие следов алюминия в спеченной керамике наблюдается вследствие защитного действия оксидной фазы, препятствующей диффузии атомов кислорода.

Установлено, что пористая структура материала формируется в результате зонального уплотнения при спекании используемой высокодисперсной наноразмерной порошковой системы (рис. 5). Агломераты 1, состоящие из наночастиц 2, можно рассматривать как зоны, внутри которых плотность превышает локальную плотность межагломератных границ 3. Между наночастицами имеются внутриагломератные поры 4, размер которых сопоставим с размером наночастиц (см. рис. 5, а). В процессе спекания происходит усадка, сопровождающаяся сжатием агломератов (см. рис. 5, б). В данном случае агломераты — это зоны, в объеме которых происходит преимущественное уплотнение вследствие усадки (отсюда происхождение термина «зональное уплотнение»). Результатом зонального уплотнения является локальный отрыв по границам контактирующих соседних агломератов 1 с образованием межагломератных пор 5. При этом происходит диффузионное сращивание наночастиц с образованием зерен 6, что определяется стремлением системы к понижению поверхностной энергии. В этом случае происходит захват в состав зерен 6 внутриагломератных пор, которые становятся внутризеренными порами 7. Далее в результате миграции межзеренных границ 8 вследствие собирательной рекристаллизации происходит перераспределение количества пор, содержащихся внутри зерен. Кроме того, при длительной изотермической выдержке следует ожидать их коалесценции. Следует отметить, что система межагломератных пор в образце формирует его открытое поровое пространство, а внутризеренные поры являются закрытыми.

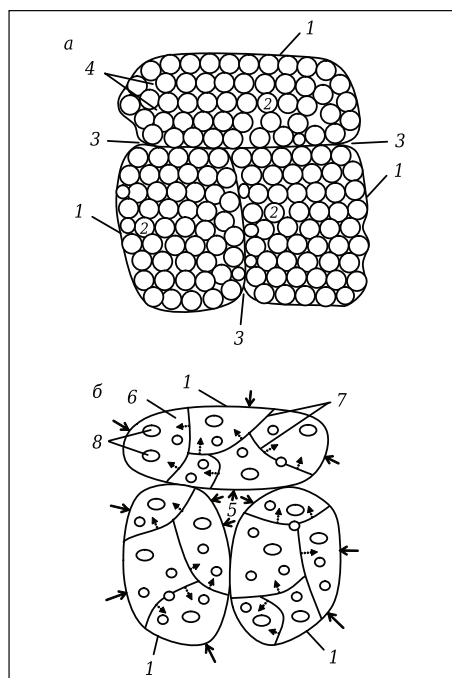


Рис. 5. Схематическое изображение процесса зонального уплотнения при спекании порошковой заготовки из наночастиц: а — структура сырца; б — структура спеченного материала; 1 — агломераты; 2 — наночастицы; 3 — межагломератные границы; 4 — внутриагломератные поры; 5 — межагломератная пора; 6 — зерна; 7 — межзеренные границы; 8 — внутризеренные поры (стрелками показаны направление сжатия агломератов 1 в результате усадки и направление миграции межзеренных границ 7 вследствие собирательной рекристаллизации)

Описанный выше механизм спекания подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 6). Видно, что характерный размер агломератов в спеченном материале составляет 7–10 мкм (см. рис. 6, а), размер зерен 2 в составе агломератов 0,5–1,5 мкм, а внутризеренные поры 4 являются наноразмерными (100–200 нм, см. рис. 6, б). Анализ поверхности излома алюмооксидного образца свидетельствует о преимущественном его разрушении путем распространения трещины по межзеренным и межагломератным границам (см. рис. 6, а, б). Наблюдается также разрушение сколом отдельных зерен, при этом происходит «вскрытие» внутризеренных наноразмерных пор 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности получения пористой алюмооксидной керамики с использованием эффекта зонального уплотнения при спекании порошковых заготовок из высокодисперсных продуктов сгорания на воздухе чешуйчатых частиц алюминиевого порошка ПАП-2 (длительность горения загрузки порошка массой 50 г 10–15 с, максимальная яркостная температура горения около 2000 °С).

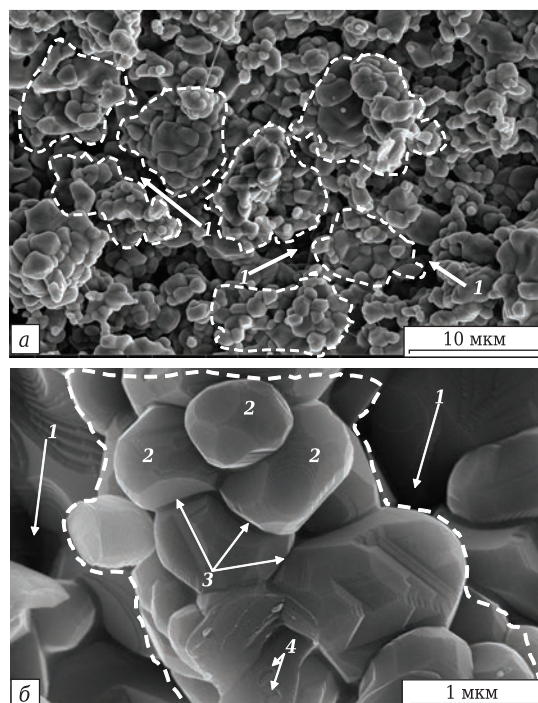


Рис. 6. Поверхность излома спеченной алюмооксидной керамики: а — общий вид структуры материала; 1 — межагломератные поры; б — структура агломерата; 1 — межагломератные поры; 2 — зерна; 3 — межзеренные границы; 4 — внутризеренные поры

Установлено, что в результате сгорания на воздухе частиц ПАП-2 наблюдаются синтез в образующемся спеке малого количества высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 %), образование AlN (41 %) и AlON (28 %) как доминирующих фаз при сохранении значительной доли неокисленного алюминия (29 %). Формирование AlN и AlON в этих условиях может быть связано с взаимодействием чешуйчатых частиц алюминия с адсорбированными и удерживаемыми на их поверхности молекулами азота из газовой среды ($\text{N}_2 + 2\text{--}8 \text{ об. \% O}_2$), в которой проводили длительный помол алюминиевого сырья для получения порошка.

Зафиксировано, что после завершения горения ПАП-2 в спеке наблюдается образование сrostков из полиэдрических частиц с поперечными размерами 60–70 нм, изометричных и столбчатых морфологических объектов, состоящих из наноразмерных пластинчатых частиц с тетрагональной и гексагональной огранкой, а также наноразмерных нитевидных кристаллов и волокон. Измельченный в планетарной мельнице спек был представлен пористыми агломератами (5–100 мкм), состоящими из наноразмерных частиц, связанных дисперсионными силами.

Спеченные на воздухе порошковые заготовки (1700 °С, 2 ч), полученные прессованием порошка из пористых агломератов, имели фазовый состав, свидетельствующий о термическом разложении AlN и AlON, присутствующих в исходном порошке, и синтезе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следы алюминия сохранялись благодаря защитному действию ок-

сидной фазы в составе керамики. Показано, что формирование пористой структуры в спеченном материале реализуется по механизму локального отрыва по границам агломератов с образованием открытых межагломератных пор, а также вследствие возникновения системы закрытых внутризеренных пор.

Полученный материал плотностью 2,45 г/см³ при общей, открытой и закрытой пористости соответственно 39, 30 и 9 % имеет достаточно высокий предел прочности при изгибе (50–60 МПа).

Библиографический список

1. **Глазырин, С. А.** Теплоизолирующее огнезащитное покрытие : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Глазырин, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 39.
2. **Зубащенко, Р. В.** Исследование термостойкости высокоглиноземистых теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 42.
3. **Мартыненко, В. В.** Корундовые легковесные огнеупоры с улучшенными теплотехническими характеристиками : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / В. В. Мартыненко, Н. М. Казначеева, Ю. А. Крахмаль, К. И. Куценко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 47, 48.
4. **Соков, В. Н.** Корундовые сферические заполнители с широким диапазоном гранулометрии и различной пористой структурой : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / В. Н. Соков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 53, 54.
5. **Демин, Е. Н.** Высокотемпературная монолитная пеноизоляция : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / Е. Н. Демин, А. А. Речкалов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 69.
6. **Зубащенко Р. В.** Опыт применения высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» в футеровке тепловых агрегатов : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / Р. В. Зубащенко, В. И. Кузин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 69, 70.
7. **Берш, А. В.** Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия / А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 46–51.

Bersh, A. V. Formation and sintering of boehmite and aluminum oxide nanopowders / A. V. Bersh, A. V. Belyakov, D. Yu. Mazalov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 655–660.

8. **Мочкаро А.** Пористая структура керамического материала, изготовленного с применением порообразующих добавок / А. Мочкаро, М. Б. Ломбарди, А. Н. Шан // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 54–57.

Mocciaro, A. Ceramic material porous structure prepared using pore-forming additives / A. Mocciaro, M. B. Lombardi, A. N. Scian // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 65–68.

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

Микроскопический анализ выполнен в ОИВТ РАН по субсидии на выполнение государственного задания в соответствии с программой фундаментальных исследований РАН (тема ГР № АААА-А-16-116051810082-7).

9. **Беляков, А. В.** Упрочняющее связующее для пористой проницаемой керамики с наполнителем из электроплавленного корунда / А. В. Беляков, З. Е. Моу, Н. А. Попова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 25–29.

Belyakov, A. V. Strengthening binders for porous permeable ceramic with electromelted corundum filler / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 89–93.

10. **Иванов, Д. А.** Структура и физико-механические свойства пористой керамики на основе Al₂O₃, полученной с использованием метода фильтрационного горения / Д. А. Иванов, С. Д. Шляпин, Г. Е. Вальяно, Л. В. Федорова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 40–43.

Ivanov, D. A. Structure and physicomechanical properties of porous ceramic based on Al₂O₃ prepared using a filtration method / D. A. Ivanov, S. D. Shlyapin, G. E. Val'yano, L. V. Fedorova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 538–541.

11. **Похил, П. Ф.** Горение порошковых металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов [и др.]. — М. : Наука, 1972. — 294 с.

12. **Андрианов, Н. Т.** Практикум по технологии керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, А. С. Власов [и др.]. — М. : Стройматериалы, 2005. — 336 с.

13. **Гопиенко, В. Г.** Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В. Г. Гопиенко, М. Е. Смагоринский, А. А. Григорьев, А. Д. Белавин. — М. : Металлургия, 1993. — 320 с.

14. **Иванов, Д. А.** Изучение процесса формирования мелкокристаллического алюмооксидного покрытия на поверхности алюминиевой порошковой заготовки в результате ее фильтрационного горения / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, Г. Е. Вальяно, С. Д. Шляпин // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 43–48.

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

16. **Гиваркизов, Е. И.** Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е. И. Гиваркизов. — М. : Наука, 1977. — 304 с. ■

Получено 24.05.18

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

К. Т. Н. С. П. Богданов¹ (✉), д. т. н. М. М. Сычев^{1,2}, Л. А. Лебедев^{1,2}

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

² ФГБУН «Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 004:[666.3:546.62-31]:66.046.4

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ 3D-КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

Предложено рассматривать керамические изделия с периодической топологией как систему с организованной структурой различных уровней. Изучено изменение структуры разного уровня масштаба для керамики на основе корунда, полученной методом 3D-печати в результате ее обжига при 1700 °С. Показан характер изменения геометрии тела, слоеной структуры печатного образца, зерновой структуры материала и параметров кристаллической решетки зерен $\alpha-Al_2O_3$.

Ключевые слова: 3D-печать, керамика на основе Al_2O_3 , топология, кристаллическая решетка.

ВВЕДЕНИЕ

Говоря о структуре твердого вещества, чаще всего рассматривают порядок в расположении в нем атомов и молекул; на этом уровне различают аморфные и кристаллические вещества. В свою очередь, разнообразные области с определенной кристаллической структурой могут иметь свою геометрию и складывать структуру материала. Именно в таких терминах, например, рассматривают структуру сплавов. Изучение композиционных материалов, как искусственных, так и природных, заставляет говорить о структуре таких тел как о некотором особом взаимном расположении наполнителя в матрице. Появление аддитивных технологий позволило изготавливать изделия со сложной периодической топологией, которая требует также описания в рамках структурной терминологии.

Академиком В. Я. Шевченко [1, 2] высказана идея использования изделий с топологией гризды периодических поверхностей минимальной энергии для условий экстремальных нагружений. Получать изделия с такой сложной топологией можно только методом 3D-печати [3, 4]. Такого рода керамические изделия, изготовленные методом 3D-печати, будут обладать сложной организацией, которую можно разделить на несколько структурных уровней:

первый уровень (атомно-молекулярный) — закономерное расположение атомов, молекул, ионов в кристалле (тип кристаллической решетки), а также нарушения ее строения, в том числе размер и геометрия областей когерентного рассеивания (ОКР) кристаллитов;

второй уровень — дисперсия поликристаллических зерен, состоящих из кристаллитов. Различия фазового состава зерен;

третий уровень — закономерное расположение слоев (шаг и направление укладки), состоящих из зерен керамического материала. Обусловлено процессом послойного изготовления изделия;

четвертый уровень — периодическая топология, определена выбранной математической моделью.

Технология получения керамических изделий с использованием фотополимеризующихся составов (DLP-метод) подразумевает стадию формирования так называемого сырца (заготовки в виде полимерно-керамического композита) и стадию его спекания [5, 6]. В качестве исходного керамического материала используют мелкодисперсные порошки с повышенной реакционной способностью. Для напечатанных заготовок характерны наличие анизотропии и большое содержание связующей органической фазы, в результате чего изделие имеет сложную многоуровневую структурированность. В процессе спекания происходит как выгорание связующего, так и изменение структуры керамических зерен. В свою очередь, изменение структуры сырца может изменить и форму всего спеченного изделия. Закономерности физико-химических процессов при спекании определя-



С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@technolog.edu.ru

ют окончательную структуру, размеры и свойства готового изделия.

В настоящей работе исследована структура разного уровня масштаба корундовой керамики, полученной методом 3D-печати: как заготовки (сырца), так и изделия после спекания при 1700 °С. Описаны происходящие в процессе спекания изменения структуры.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом DLP 3D-печати из наполненной корундом фотополимерной пасты на 3D-принтере ProMaker V6000 был изготовлен образец с топологией типа «примитив Шварца» (рис. 1), которая описывается уравнением

$$\cos(x) + \cos(y) + \cos(z) = t, \quad (1)$$

где t — коэффициент, определяющий соотношение объемов w двух полупространств, разделенных поверхностью с нулевой кривизной, $w = 0,5 \div 0,29t$.

Изменения микроструктуры образцов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 SBH (Tescan) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) AZtec X - Act. Изучение кристаллической решетки с применением рентгеноструктурного анализа проводили на дифрактометре D8-Advance (Bruker). Использовали $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 30 кВ при токе 25 мА. Съемку образцов вели в диапазоне углов 2θ от 20 до 90 град с шагом 0,02 град. Параметры рефлексов измеряли с помощью программы Difwin1. Автоматически определяли центр тяжести, интенсивность, площадь и ширину на половине высоты пика. Во время измерений дуплет разделяли на две ветви. Для характеристики структуры использовали левые ветви K_α -дуплета $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 0,154051$ нм). Форму выделенных рефлексов считали симметричной и описывали уравнением Гаусса. Для идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF.



Рис. 1. Образец с топологией «примитив Шварца»

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием после кипячения в воде в течение 3 ч, открытую пористость — методом водопоглощения, микротвердость измеряли на микротвердомере PMT-3 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузке 1,962 Н по ГОСТ 9450.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Четвертым уровнем структурных особенностей изучаемого объекта является его топология (см. рис. 1). В процессе спекания изделия визуально топология его не изменяется, но происходит усадка, т. е. изменяются линейные размеры и объем как твердой фазы, так и полостей. Так как изделие было сформировано путем послойного роста, то его геометрию описывали, используя стартовую плоскость и направление оси роста. Размер изделия измеряли по девяти точкам на каждой грани. Установлено, что вдоль обеих нормалей к оси роста линейная усадка при спекании была одинакова и составляла $(17,4 \pm 0,3) \%$. Однако вдоль оси роста усадка оказалась выше и составила $(19,2 \pm 0,9) \%$.

При измерении физических свойств образцов установлено, что открытая пористость в керамике после спекания отсутствует. Плотность спеченного образца достигла $3,76$ г/см³, что составляет $96,4 \%$ от теоретической плотности корунда. Микротвердость составила $(12,2 \pm 1,6)$ ГПа. Неравномерность усадки объясняется структурными особенностями следующего уровня. Как видно из рис. 2, а, сырец построен из слоев, периодически повторяющихся с шагом 100 мкм, что соответствует шагу печати (третий структурный уровень). Слои представляют собой полимерный композит с частицами корунда (рис. 2, б, второй структурный уровень). После спекания слои образца более плотные, и шаг уменьшается до 83 мкм. Как видно из рис. 2, б, г, распределение частиц внутри слоя носит изотропный характер. Средний размер частиц сырца составляет порядка 200–300 нм (до 70–80 % всех частиц, см. рис. 2, б), однако наблюдаются и более крупные частицы размерами до 3 мкм. После спекания средний размер частиц возрастает на порядок и составляет 2–3 мкм (см. рис. 2, г). Появляются области слияния границ отдельных частиц; частицы способны прорасти в смежные слои.

Кроме изменения размера частиц корунда происходят изменения в их кристаллической решетке (первый структурный уровень). Рентгеновские спектры обоих образцов соответствуют единственной кристаллической фазе — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3). При этом наблюдаются качественные различия спектров: после спекания в образце наряду с общим увеличением интенсивности всех пиков (см. рис. 3) изменились их относительные интенсивности. Особенно уве-

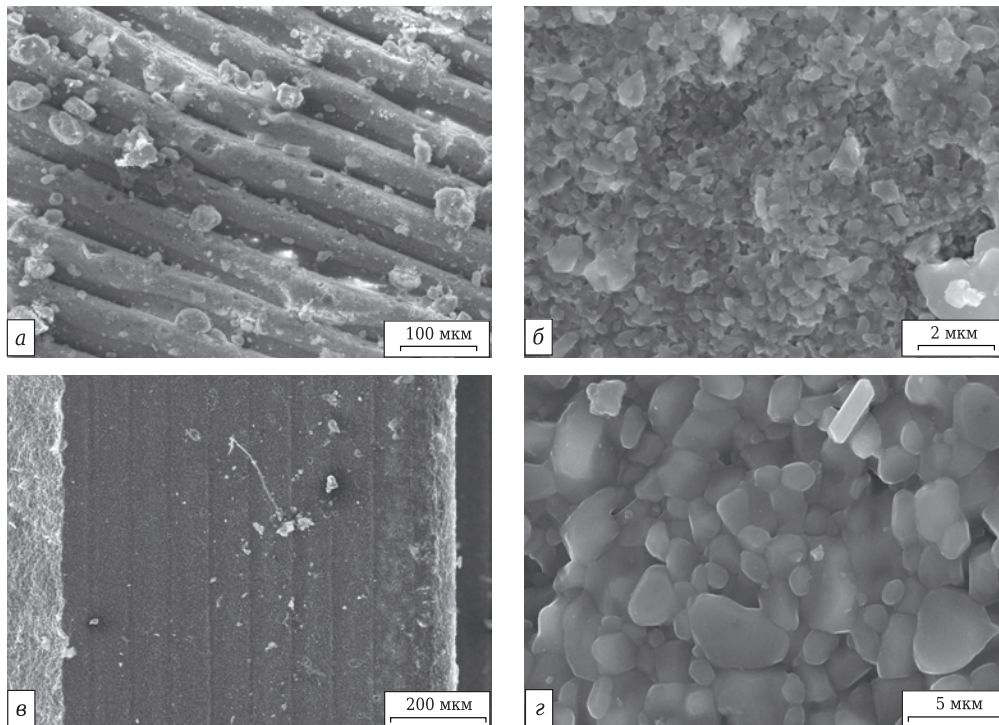


Рис. 2. СЭМ-фото образца до (а, б) и после спекания (в, г)

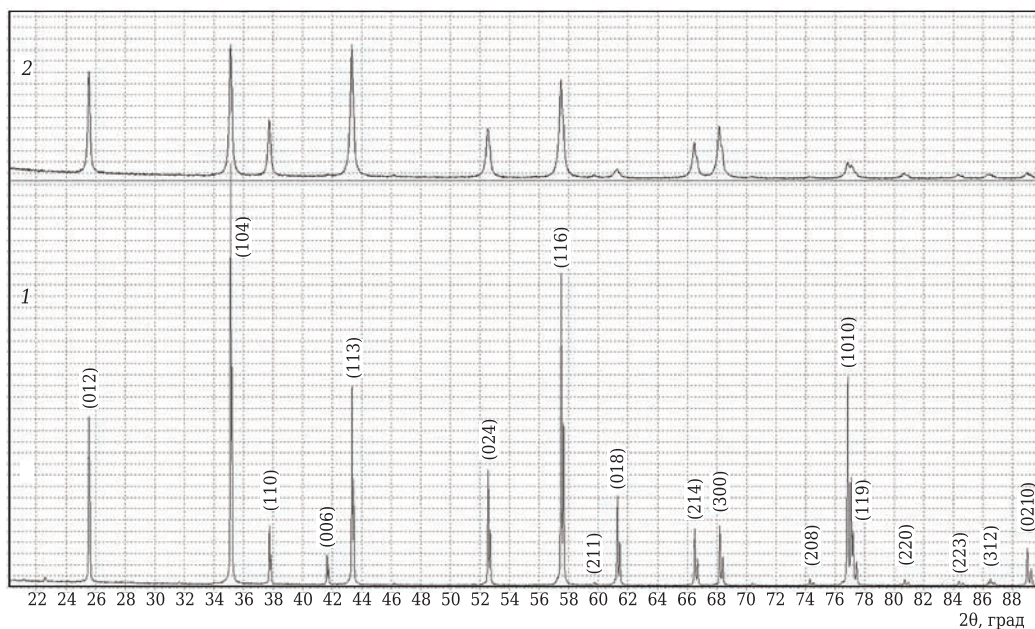


Рис. 3. Рентгеновские спектры образцов 3D-керамики после (1) и до окончательного спекания (2)

личилась относительная интенсивность рефлексов с индексами (116), (104), (113), (1010), а также рефлексов (006), (018), (0210) и уменьшилась относительная интенсивность рефлексов с индексами (110), (300), (220). Все рефлексы стали более узкими.

Для количественной оценки произошедших изменений кристаллической решетки были определены параметры элементарной ячейки и размер ОКР. Известно, что кристаллическая решетка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет пространственную группу

$R\bar{3}c$ и тригональную сингонию с параметрами $a = b = 0,4758$ нм и $c = 1,2991$ нм; углы между осями $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [7]. Для кристаллов с гексагональной решеткой параметры a и c связаны с межплоскостными расстояниями d_{hkl} уравнением

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

где h, k, l — кристаллографические индексы отражающей плоскости.

Тогда параметр a можно определить по межплоскостным расстояниям для рефлексов с $l = 0$:

$$a^2 = (4/3)d^2(h^2 + hk + k^2). \quad (3)$$

Затем, зная a , можно найти c :

$$c^2 = l^2 / (1/d^2 - 4(h^2 + hk + k^2) / 3a^2). \quad (4)$$

Однако положение рефлекса на рентгенограмме зависит не только от d_{hkl} , но и от ошибок, связанных с условиями съемки и работы аппарата. Для устранения большинства самых грубых ошибок достаточно иметь отражение от образца при $\theta = 90$ град.

В настоящей работе параметр a рассчитывали по положению рефлексов (110), (300) и (220). Находили уравнение зависимости расчетной величины a от положения рефлекса и экстраполировали его в область $\theta = 90$ град. В качестве функции для экстраполяции была выбрана функция $\cos^2\theta / \sin\theta$ (рис. 4, а, б). Для расчета параметра c в уравнение (4) подставляли значения параметра a , полученные расчетом для выбранного местоположения рефлекса. Найденные значения c также экстраполировали в область $\theta = 90$ град (рис. 4, в, г). Установлено, что параметры кристаллической решетки частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до спекания составляли: $a = 0,47606$ нм, $c = 1,29962$ нм (см. рис. 4, а, в). После окончательного спекания параметры уменьшились до $a = 0,47580$ нм, $c = 1,29841$ нм (см. рис. 4, б, г).

Для выделения уширения рефлексов образцов, обусловленного только физическими

эффектами, и устранения инструментальной (приборной) ошибки был использован эталон LaB_6 , не имеющий дефектов кристаллической решетки, приводящих к уширению пиков. Так как профили рефлексов на рентгенограмме аппроксимировали кривой Гаусса, то при наложении двух эффектов

$$B^2 = b^2 + \beta^2, \quad (5)$$

где B — ширина рефлекса образца на рентгенограмме; b — ширина рефлекса эталона, обусловленная только инструментальными эффектами; β — уширение рефлекса, вызванное физическими эффектами.

Известно, что размер блоков (ОКР) можно рассчитать по уравнению Селякова – Шеррера

$$L = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}, \quad (6)$$

где L — размер блоков, нм; λ — длина волны излучения, нм; β — уширение рефлекса на половине его высоты, вызванное малым размером блоков (рад 2θ); θ — положение центра тяжести рефлекса (град θ); k — коэффициент, зависящий от формы блоков. Так как форма блоков неизвестна, то коэффициент k принимали равным 1. В этом случае L представляет собой средний эффективный размер блоков.

Для отделения влияния малого размера блоков на физическое уширение рефлексов от влияния микронапряжений использовали графический метод [8], для чего строили зависимости $1/L = \left(\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} \right)$ от $\sin\theta/\lambda$ (рис. 5). По уравнению полученной прямой можно найти «очищенное» значение L в точке $\sin\theta/\lambda = 0$, а тангенс угла наклона прямой показывает величину микронапряжений $\Delta d/d$. Установлено, что наклон прямой аппроксимации для обоих образцов пренебрежимо мал, т. е. микронапряжения в образцах отсутствуют. Размер блоков в необожженном образце 60 нм (см. рис. 5). В процессе обжига в кристаллической решетке Al_2O_3 произошло снижение дефектов. Плотность дислокаций существенно снизилась, в результате чего средний эффективный размер блоков значительно

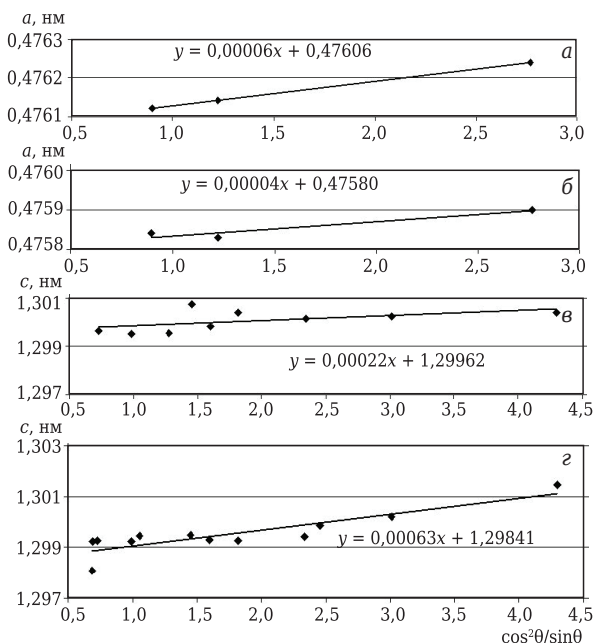


Рис. 4. Экстраполяция параметра a (а, б) и c (в, г) зерен Al_2O_3 3D-керамики до (а, в) и после спекания (б, г)

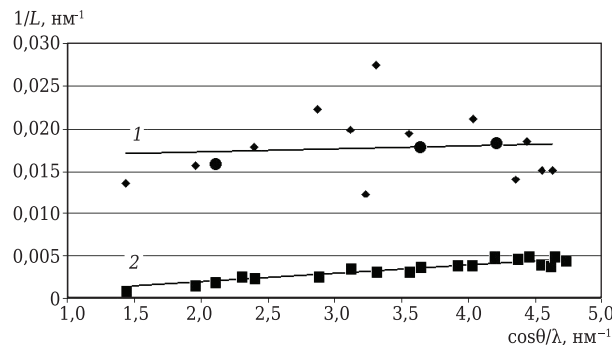


Рис. 5. Экстраполяция параметра $1/L$ зерен Al_2O_3 3D-керамики до (1) и после спекания (2)

возрос и стал больше предельного значения, доступного для измерений по уравнению Селякова – Шеррера (>500 нм).

Для сырца наблюдается существенный разброс (коэффициент корреляции $R^2 = 0,008$) ширины пиков от плоскостей отличной ориентации (с различными значениями hkl) вокруг линии тренда. При этом значения для пиков (110), (300) и (220) находятся на линии тренда, тогда как рефлексы от «косых» отражений, для которых $l \neq 0$, разбросаны вокруг линии тренда. После спекания все точки практически ложатся на линию тренда ($R^2 = 0,87$). Наблюдаемое перераспределение интенсивностей рефлексов и изменение их ширины могут быть объяснены снижением количества дефектов упаковки слоев (001) гексагональной решетки, тогда как сами слои (001) практически не имеют дефектов (параметр a близок к табличному значению). Это, в свою очередь, привело к уменьшению параметра c при спекании на $0,0012$ нм, тогда как параметр a практически не изменился.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прослежено изменение структуры разного уровня масштаба для керамики на основе корунда,

полученной методом 3D-печати, в результате ее обжига при 1700°C .

Показано, что усадка в процессе спекания является анизотропной, что определяется технологией изготовления заготовки (сырца), и составляет 19,2 % вдоль оси роста и 17,4 % вдоль обеих нормалей к оси роста. Таким образом, при создании математической модели тела через соответствующие коэффициенты следует учитывать эффект неравномерной усадки.

В процессе спекания происходит рост зерен корунда. Средний размер частиц увеличился от 200–300 нм до 2–3 мкм, т. е. в 10 раз. При этом снижается количество как точечных дефектов, так и плотности дислокаций. Уменьшается содержание дефектов упаковки слоев (001) гексагональной решетки. Установлено, что открытая пористость керамики после спекания отсутствует, плотность спеченного образца составляет 96,4 % от теоретической плотности корунда. На основании изученного комплекса свойств полученные 3D-печатные изделия можно считать пригодными для практических применений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

Библиографический список

1. Шевченко, В. Я. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузжений / В. Я. Шевченко, М. М. Сычев, А. Е. Лапшин, Л. А. Лебедев // Журнал физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 640–643.
2. Шевченко, В. Я. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии / В. Я. Шевченко, М. М. Сычев, А. Е. Лапшин [и др.] // Журнал физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 644–648.
3. Kotz, Frederik. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass / Frederik Kotz, Karl Arnold, Werner Bauer [et al.] // Nature. — 2017/4. — Vol. 544. — P. 337–339.
4. Зленко, М. А. Аддитивные технологии в машиностроении / М. А. Зленко, М. В. Нагайцев, В. М. Довбыш. — М. : ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. — 219 с.

5. Павлушкин, Н. М. Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. — М. : Промстройиздат, 1961. — 208 с.
6. Плетнев, П. М. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов, Е. В. Маликова, А. А. Богаев // Изв. Томского политехнического университета. — 2015. — Т. 326, № 3. — С. 40–49.
7. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства оксидов : справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.
8. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1969. — 160 с. ■

Получено 18.04.18

© С. П. Богданов, М. М. Сычев,
Л. А. Лебедев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43RD INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES
ceramics.org/icacc2019

П. Шарма¹ (✉), В. Дабра¹, С. Шарма², Д. Хандуя³, Н. Шарма⁴,
Р. Шарма⁵, К. Сайни¹

¹ Институт инжиниринга и технологии Панипата,
г. Панипат, Индия

² Университет Гаутамы Будды, г. Грейте Нойда, Индия

³ Национальный институт технологии, г. Курукшетра, Индия

⁴ Университет Махариши Маркендшвар, г. Амбала, Индия

⁵ Университет Амита, город Грейте Нойда, Индия

УДК 666.3:620.22-419.8.001.5(540)

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ AA6082/(SiC + ГРАФИТ)

Разработаны композиты с матрицей из гибридного алюминия AA6082 (hybrid aluminium matrix composites — HAMC), упрочненные разным количеством керамического сыпучего материала из смеси карбид кремния (SiC) + графит (Gr). Количество керамического порошка от 5 до 15 мас. %. Проанализированы такие параметры гибридных композитов, как микроструктура, плотность и пористость, а также механические свойства — стойкость и предел прочности при растяжении. На микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, обнаружено равномерное распределение частиц (SiC + Gr) в алюминиевой матрице. Плотность и пористость гибридного композита увеличиваются соответственно от 2,69 до 2,72 г/см³ и от 0,37 до 1,20 %, твердость по Виккерсу и предел прочности при растяжении — соответственно от *HV* 49,5 до 85 и от 161,5 до 187 МПа, а показатель относительного удлинения снижается от 8,6 до 5,3 по мере повышения содержания керамической сыпучей добавки (SiC + Gr) от 0 до 15 мас. %.

Ключевые слова: композиты с матрицей из гибридного алюминия (HAMC), графит (Gr), карбид кремния, сканирующий электронный микроскоп (SEM), предел прочности при растяжении.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы, изготовленные по особой технологии с добавкой упрочняющих частиц (reinforcement particles), таких как Al₂O₃, Si₃N₄, SiC, B₄C, Gr, TiC, TiB₂ и т. д., называются композитами с алюминиевой матрицей (aluminium matrix composites — AMC). AMC обладают отличными механическими свойствами, благодаря которым находят применение в автомобильной, аэрокосмической и оборонной промышленности, а также при изготовлении продукции для занятий спортом [1–3]. Прочность обычного алюминиевого сплава повышается, если он упрочнен твердыми керамическими частицами, причем его износостойкость повышается, а соотношение массы к прочности уменьшается [3–5].

AMC можно получать добавлением в матрицу сыпучей смеси методом распыления (spray casting), литьем под давлением (squeeze casting), перемешиванием (stir casting), измельчением

шарами (ball milling) и обработкой путем перемешивания трением (friction stir processing — FSP). Выбор технологии зависит от относительного объема, зернового состава, типа и морфологии керамических частиц [6, 7]. При обычной технологии упрочняющие частицы, такие как карбиды (SiC, TiC и B₄C), бориды (TiB₂), оксиды (Al₂O₃) и нитриды металлов (Si₃N₄, AlN), вводят в алюминиевую матрицу, находящуюся в расплавленном состоянии при атмосферном давлении, путем механического перемешивания. При измельчении шарами прочный материал можно получить путем перемешивания в емкости порошка металла и упрочняющего порошка с помощью керамических или закаленных стальных шаров [8]. При использовании технологии FSP композиты изготавливают путем точного подбора микроструктуры. Упрочняющие частицы диспергируются в матрице металла, которая находится в твердом состоянии [7, 9–12].

Технология с перемешиванием используется наиболее часто. Она обладает такими плюсами, как простота, низкие затраты, широкий диапазон условий, при которых ее можно использовать, а также широкий диапазон режима обработки и исходного состояния материала



П. Шарма

E-mail: pardeepsharma.mech@piet.co.in

(wide range of processing and material conditions). Кроме того, матрица подвергается более выраженному воздействию упрочняющих частиц, поскольку перемешивание осуществляется с помощью механического перемешивающего устройства [13–22].

При изготовлении АМС используют SiC, твердые керамические частицы которого обладают очень высокой механической прочностью и способствуют увеличению прочности АМС. С увеличением содержания SiC композиты с алюминиевой матрицей A6061/SiC, изготавливаемые по технологии жидкого металла (liquid metallurgy process), демонстрируют увеличение предела прочности при растяжении, твердости и плотности с одновременным уменьшением вязкости [23], композиты AA2014/SiC — увеличение плотности, пористости и твердости [24], композиты AA/SiC, получаемые по технологии вакуумной инфильтрации, — увеличение твердости и плотности [25], композиты AA/SiC, изготавливаемые с перемешиванием (stir casting), — снижение относительного удлинения и плотности с одновременным увеличением предела прочности при растяжении, твердости и пористости [26]. С ростом содержания Gr снижается твердость AA/Gr-композитов в результате роста их пористости [27], уменьшается трещиностойкость и твердость AA2024/Gr-композитов, изготовленных по технологии порошковой металлургии in situ [28], снижаются предел прочности при растяжении и твердость AA7075/Gr-композитов, изготовленных по технологии жидкого литья [29]. Композиты AA6061/Gr, изготовленные по технологии перемешивания, демонстрируют снижение твердости и плотности с одновременным увеличением предела прочности при растяжении и пористости [30], композиты AA6082/Gr, изготовленные по той же технологии, — снижение плотности, твердости, предела прочности при растяжении в результате увеличения пористости по мере роста количества упрочняющей добавки.

Известно, что добавка SiC улучшает механические свойства, повышая твердость и предел прочности при растяжении, а добавка Gr, наоборот, снижает эти показатели. То есть предпочтительно упрочнять матрицу из алюминия частицами SiC и Gr и получать гибридный композит [32]. В настоящем исследовании использовали в качестве упрочняющих материалов SiC и Gr. Обнаружено [32–37], что гибридные композиты AA/SiC/Gr обладают более высокой твердостью, причем их твердость возрастает при добавке SiC в качестве второго упрочняющего компонента в Al–Gr-композиты. Твердость металлической матрицы AA6061 и AA6082 увеличивается при упрочнении керамическими частицами комбинированного состава ($TiB_2 + Gr$) и ($Si_3N_4 + Gr$), причем чем большее количество этих частиц

вводится в металлическую матрицу перемешиванием, тем выше твердость [38, 39]. Таким образом, НАМС обладают лучшими механическими свойствами, чем обычные АМС.

В качестве материала матрицы был использован алюминий 6082, так как он обладает отличной коррозионной стойкостью и высокой прочностью. Сплав применяется главным образом в строительстве и транспорте. Область применения этого сплава можно расширить, если улучшить его механические свойства [39–42]. С учетом этого в данном исследовании изучали микроструктуру, физические и механические свойства гибридного композита AA6082/(SiC + Gr), изготовленного перемешиванием.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс изготовления композита

Гибридные композиты изготавливали по технологии введения добавок перемешиванием (stir casting process). Химический состав исследуемого композита AA6082 [43], мас. %: Al 97,14, Si 1,16, Mg 0,690, Cu 0,0380, Mn 0,58, Ni 0,04, Fe 0,258, Zn 0,027. В качестве упрочняющих компонентов были взяты SiC и Gr с размером частиц около 30 мкм. В таблице приведены их свойства.

Сплав алюминия был расплавлен в электропечи при 920 °C (рис. 1, а) [43]. Расплав перемешивали с помощью механической мешалки для получения хорошего завихрения [44, 45]. Части-

Свойства упрочняющих компонентов SiC и Gr

Компонент	Твердость, ГПа	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм
SiC	24,5–29,0	3,2	30
Gr	0,25	2,2	30



Рис. 1. Электропечь для проведения испытания (а) и подогрев упрочняющего материала [43] (b)

цы (SiC + Gr) были предварительно подогреты (рис. 1, *b*) до окисления их поверхности [43]. Параметры процесса введения упрочняющих добавок с перемешиванием приведены ниже:

Температура перемешивания, °C.....	920
Продолжительность перемешивания, мин.....	15
Частота вращения перемешивающего устройства, об/мин.....	250
Температура, °C:	
в подогретом состоянии.....	300
упрочняющих частиц.....	550

Микроструктура и тестирование

Металлографическое исследование образцов НАМС проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (FESEM с рентгено-спектральным анализатором на основе метода энергетической дисперсии EDX) и прибора Surpa 40 VP с рентгеноспектральным анализатором на основе метода энергетической дисперсии (Bruker, Германия) с получением фотографий, отображающих пространственное распределение элементов (elemental mapping) [43]. Определяли также такие показатели, как плотность и пористость — по закону Архимеда [46], микротвердость — на твердомере Виккерса (MITUTOYO-MVK-N1, Англия) при нагрузке

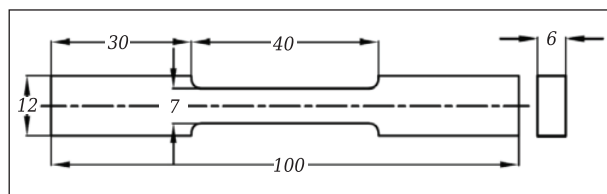


Рис. 2. Образец для испытания на предел прочности при растяжении [47]; все размеры указаны в мм

500 г, которая воздействовала в течение 20 с на все образцы [43]. Макротвердость измеряли на твердомере Бринелля (7KB3000, Индия) при нагрузке 500 кг, которая воздействовала в течение 20 с в десяти различных зонах поверхности образцов [43]. Образцы были изготовлены по стандарту ASTM E08 [47]. Типичный образец для испытания на растяжение показан на рис. 2. Предел прочности при растяжении рассчитывали на компьютеризированной универсальной установке (HITECH TUE-C-1000, Индия) [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

На рис. 3 показана микрофотография литого образца материала AA6082. В образце обнаружены частицы Mg и Si, которые являются основными составляющими компонентами AA6082 [48]. На рис. 4 показаны микрофотографии гибридных композитов. Видны равномерное распределение

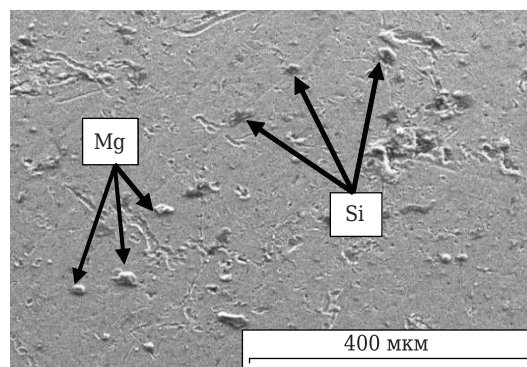


Рис. 3. СЭМ-микрофотография литого образца сплава AA6082

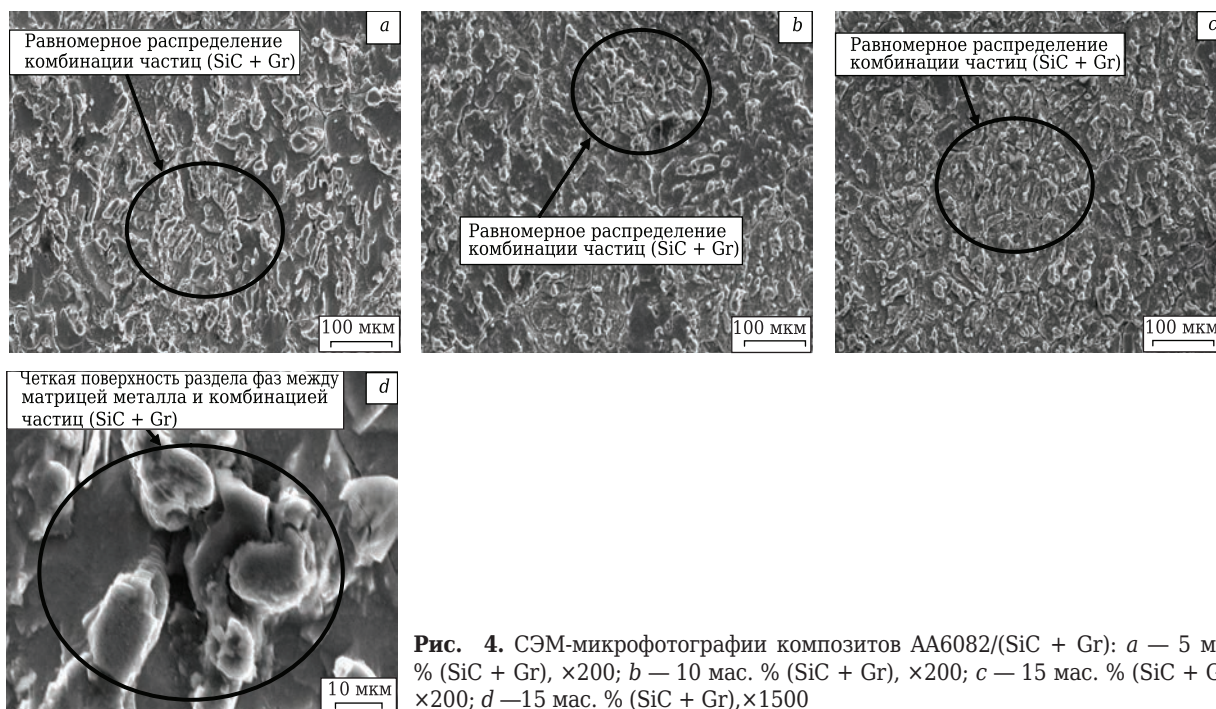


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии композитов AA6082/(SiC + Gr): *a* — 5 мас. % (SiC + Gr), $\times 200$; *b* — 10 мас. % (SiC + Gr), $\times 200$; *c* — 15 мас. % (SiC + Gr), $\times 200$; *d* — 15 мас. % (SiC + Gr), $\times 1500$

керамических частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) в матрице (см. рис. 4, c) в результате их хорошей межфазной связи с металлической матрицей [48], а также четкая поверхность раздела фаз между матрицей и керамическими частицами ($\text{SiC} + \text{Gr}$) (см. рис. 4, d). На рис. 5 показано пространственное распределение элементов в гибридном композите с 15 мас. % ($\text{SiC} + \text{Gr}$). Частицы в виде Si (SiC) и C (Gr) равномерно распределены в матрице металла; присутствуют также частицы Mg и Mn. Состав элементов в гибридном композите AA6082 с 15 мас. % ($\text{SiC} + \text{Gr}$), мас. % / ат. %: Al 76,65/60,71, Si 1,04/1,04, C 20,72/36,66, Mg 0,77/0,89, Mn 0,82/0,70. По анализу микроструктуры и пространственному распределению частиц можно утверждать, что изготовленные композиты являются гибридными, упрочненными керамическими частицами ($\text{SiC} + \text{Gr}$).

Физические свойства

Результаты замеров плотности литого AA6082 и изготовленных гибридных композитов показаны на рис. 6. Видно, что присутствие комбинации частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) очень незначительно влияет на плотность НАМС. Плотность упрочненного НАМС увеличилась от $2,69 \text{ г/см}^3$ в образце без добавки до $2,72 \text{ г/см}^3$ в образце с 15 мас. % добавки (см. рис. 6, a). Плотность образцов НАМС выше, чем у литого материала AA6082, что объясняется, вероятно, более высокой плотностью частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) по сравнению с плотностью чисто металлической матрицы AA6082. Открытая пористость упрочненных НАМС увеличилась от 0,37 до 1,20 % (см. рис. 6, b), что, вероятно, объясняется присутствием примесей в матрице металла и в смеси частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) [43].

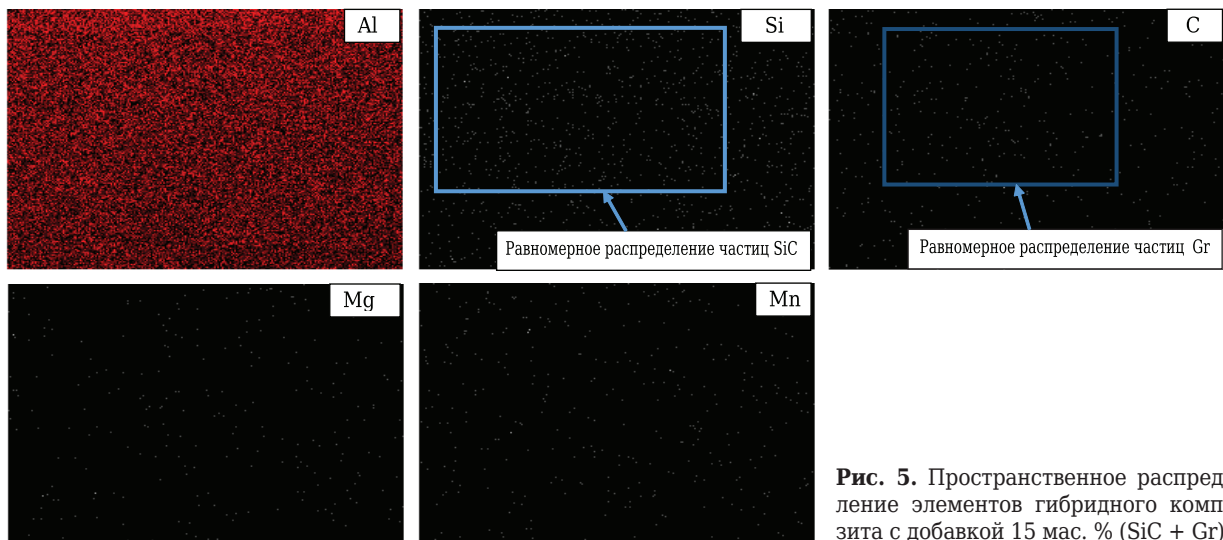


Рис. 5. Пространственное распределение элементов гибридного композита с добавкой 15 мас. % ($\text{SiC} + \text{Gr}$)

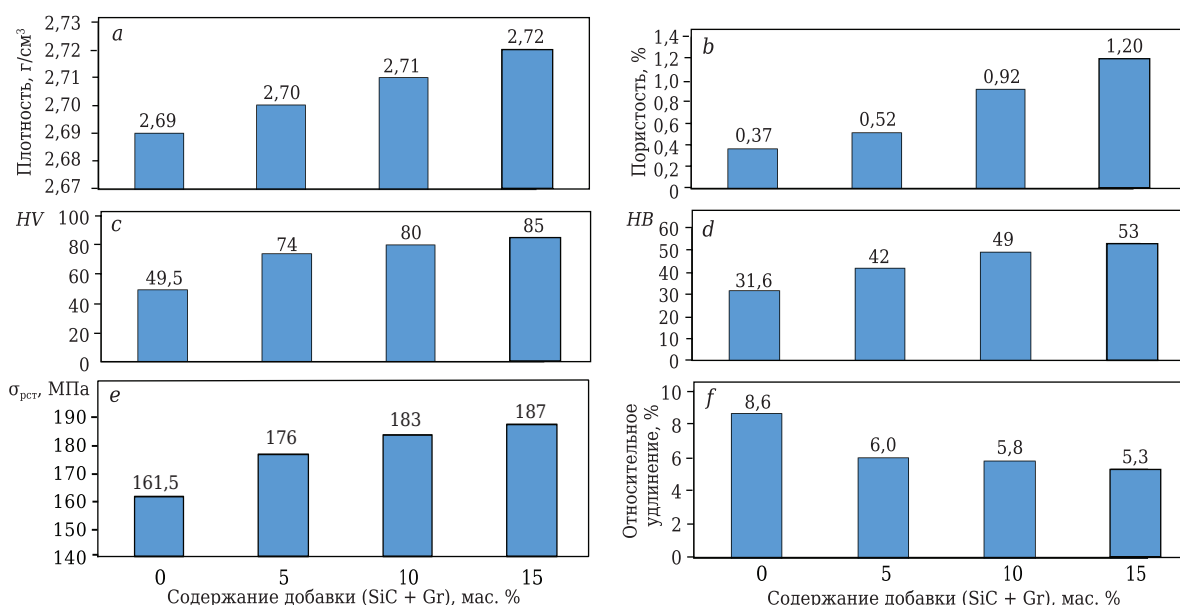


Рис. 6. Зависимости плотности (a), пористости (b), микротвердости (c), макротвердости — число твердости по Бринеллю (d), предела прочности при растяжении (e) и относительного удлинения (f) от содержания добавки ($\text{SiC} + \text{Gr}$)

Механические свойства

Механические свойства гибридных композитов зависят главным образом от распределения упрочняющих частиц и межфазной связи между частицами и матрицей [48]. Распределение частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) равномерное (см. рис. 4). На микрофотографиях, полученных при большом увеличении (см. рис. 4, *d*), видно также, что керамические частицы покрыты сплавом матрицы. Механические свойства АА6082 в результате введения добавок ($\text{SiC} + \text{Gr}$) улучшились. Из рис. 6, *c*, *d* видно, что микро- и макротвердость НАМС линейно возрастает по мере увеличения количества керамической сыпучей

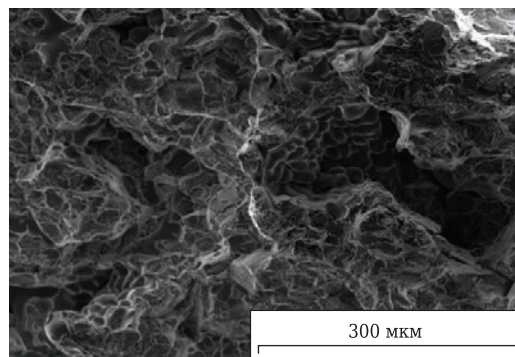


Рис. 7. Морфология излома литого образца сплава АА6082 без добавки

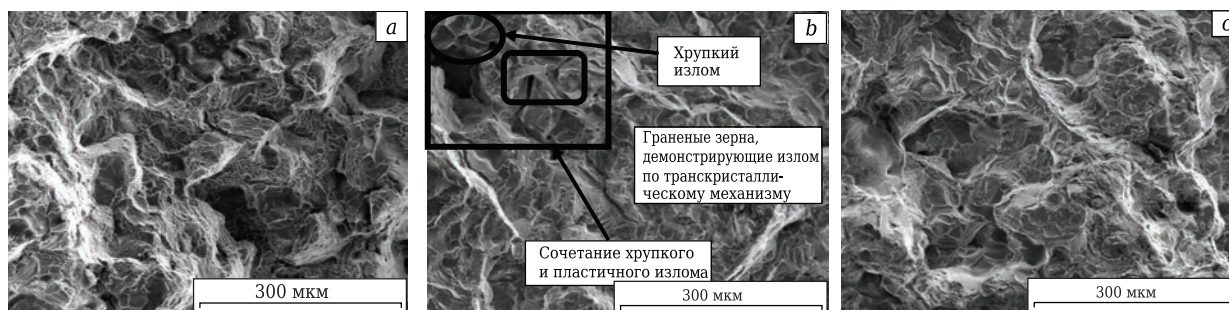


Рис. 8. Морфология излома гибридных композитов с добавкой ($\text{SiC} + \text{Gr}$)

смеси ($\text{SiC} + \text{Gr}$). Это, вероятно, объясняется повышением доли твердых керамических частиц в матрице металла и высокой твердостью комбинированного материала ($\text{SiC} + \text{Gr}$) по сравнению с АА6082. Твердые керамические частицы придают материалу большую стойкость к воздействию пластической деформации, что увеличивает твердость НАМС [48]. Из рис. 6, *e* видно также, что керамические сыпучие частицы заметно повышают предел прочности при растяжении НАМС — от 161,5 до 187 МПа, что объясняется их равномерным распределением в матрице металла (см. рис. 4, *c*). Частицы придают прочность матрице благодаря механизму упрочнения в результате переноса нагрузки с упрочняющих частиц на матрицу [48]. Тепловое несовпадение между матрицей металла и частицами ($\text{SiC} + \text{Gr}$) приводит к более высокой плотности дислокаций в алюминиевой матрице и к более высокой нагрузочной способности твердых частиц, благодаря чему увеличивается предел прочности при растяжении НАМС [49]. Из рис. 6, *f* видно, что относительное удлинение НАМС снижается по мере увеличения количества добавки. Хрупкая природа упрочняющих матрицу частиц ($\text{SiC} + \text{Gr}$) играет важную роль в снижении пластичности [48].

На рис. 7 показана СЭМ-микрофотография поверхности излома АА6082 в виде сплава с литой матрицей (в виде сплава, к матрице которого был добавлен упрочняющий материал — cast matrix alloy). Поверхность излома неупрочненной литой матрицы (unreinforced cast matrix) алюми-

ниевое сплава неровная, покрыта углублениями разного размера. Более крупные по размеру трещины распределены беспорядочно, рваные края заметны в зоне, в которой перед разрушением наблюдалась наибольшая пластическая деформация. Очевидно, после литья матрица сплава испытала пластическое разрушение (пластический разрыв), которое произошло вследствие образования трещины, срастания и разрушения. На рис. 8 показана морфология трещин гибридных композитов АА6082/(($\text{SiC} + \text{Gr}$)). Поверхность излома гибридных композитов с 5–15 мас. % добавки имеет трещины, углубления и граненные зерна, что указывает на смешанную природу разрыва. Внутри углублений распределяются частицы SiC и Gr , что создает хорошую межфазную связь упрочняющих частиц с алюминиевой матрицей вследствие равномерного распределения, благодаря чему увеличиваются твердость и прочность композитов. Хотя в морфологии трещин наблюдаются признаки пластического разрушения, все же следует отметить, что в сплаве АА6082 пластический разрыв более сильный, чем в гибридных композитах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридные композиты АА6082/(($\text{SiC} + \text{Gr}$)) были изготовлены перемешиванием с 5, 10 и 15 мас. % комбинированного упрочняющего состава. Проанализированы микроструктура, физические и механические свойства композитов. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Композит AA6082/(SiC + Gr) был изготовлен по технологии введения упрочняющей добавки с перемешиванием (stir casting process).

2. На SEM-микрофотографиях и изображениях, демонстрирующих пространственное распределение элементов (elemental map analysis), обнаруживается присутствие упрочняющих частиц (SiC + Gr), которые распределены в матрице довольно равномерно.

3. Плотность и пористость гибридных композитов возросла от 2,69 до 2,72 г/см³ и от 0,37 до

1,20 % в зависимости от количества упрочняющей добавки от 0 до 15 мас. %.

4. Микро- и макротвердость гибридных композитов увеличилась от HV 49,5 до 85 и от HB 31,6 до 53 в зависимости от содержания добавки.

5. Благодаря упрочняющему воздействию частиц (SiC + Gr) предел прочности при растяжении литого сплава AA6082 увеличился от 161,5 до 187 МПа с одновременным снижением пластичности от 8,6 до 5,3 в зависимости от содержания упрочняющей добавки.

Библиографический список

1. **Hemanth, J.** Quartz (SiO₂) reinforced chilled metal matrix composite (CMMC) for automobile applications / J. Hemanth // Material and Design. — 2009. — Vol. 30. — P. 323–329.
2. **Feng, Y. C.** Fabrication and characteristic of Al-based hybrid composite reinforced with tungsten oxide particle and aluminum borate whisker by squeeze casting / Y. C. Feng, L. Geng, P. Q. Zheng [et al.] // Material and Design. — 2008. — Vol. 29. — P. 2023–2026.
3. **Ramesh, C. S.** Microstructure and mechanical properties of Ni–P coated Si₃N₄ reinforced Al6061 composites / C. S. Ramesh, R. Keshavamurthy, B. H. Channabasappa, A. Abrar // Mater. Sci. Eng. A. — 2009. — Vol. 502. — P. 99–106.
4. **Lashgari, H. R.** The effect of strontium on the microstructure and wear properties of A356 – 10 % B₄C cast composites / H. R. Lashgari, A. R. Sufizadeh, M. Etemy // Material and Design. — 2010. — Vol. 31. — P. 2187–2195.
5. **Sharma, P.** Tribological and mechanical behavior of particulate aluminium matrix composites / P. Sharma, D. Khandja, S. Sharma // J. Reinf. Plast. Compos. — 2014. — Vol. 33, № 23. — P. 2192–2202.
6. **Altinkok, N.** Modelling of the tensile and density properties in particle reinforced metal matrix composites by using neural networks / N. Altinkok, R. Koker // Material and Design. — 2006. — Vol. 27. — P. 625–631.
7. **Kaczmar, J. W.** The production and application of metal matrix composite materials / J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski // J. Mater. Process. Technol. — 2000. — Vol. 106. — P. 58–67.
8. **Sharma, P.** On the use of ball milling for the production of ceramic powders / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // Mater. Manuf. Processes. — 2015. — Vol. 30. — P. 1370–1376.
9. **Wang, W.** A novel way to produce bulk SiC reinforced aluminium metal matrix composites by friction stir processing / W. Wang, Q. Y. Shi, P. Liu // J. Mater. Process. Technol. — 2009. — Vol. 209. — P. 2099–2103.
10. **Hu, C. M.** Solute-enhanced tensile ductility of ultrafine-grained Al–Zn alloy fabricated by friction stir processing / C. M. Hu, C. M. Lai, P. W. Kao // Scripta Mater. — 2009. — Vol. 60. — P. 639–642.
11. **Rhodes, C. G.** Fine-grain evolution in friction stir processed 7050 aluminium / C. G. Rhodes, M. W. Mahoney, W. H. Bingel // Scripta Mater. — 2003. — Vol. 48. — P. 1451–1455.
12. **Hsu, C. J.** Al–Al₃Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing / C. J. Hsu, C. Y. Chang, P. W. Kao // Acta Mater. — 2006. — Vol. 54. — P. 5241–5249.
13. **Ravi, K. R.** Optimization of mixing parameters through a water model for metal matrix composites synthesis / K. R. Ravi, V. M. Sreekumar, R. M. Pillai [et al.] // Material and Design. — 2007. — Vol. 28. — P. 871–881.
14. **Shorowordi, K. M.** Microstructure and interface characteristics of B₄C, SiC, and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: a comparative study / K. M. Shorowordi, T. Laoui, A. S. M. A. Haseeb [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2003. — Vol. 142. — P. 738–743.
15. **Kerti, I.** Microstructural variations in cast B₄C-reinforced aluminium matrix composites (AMCs) / I. Kerti, F. Toptan // Mater. Lett. — 2008. — Vol. 62. — P. 1215–1218.
16. **Surappa, M. K.** Microstructure evolution during solidification of DRMMC: state of art / M. K. Surappa // J. Mater. Process. Technol. — 1997. — Vol. 63. — P. 325–333.
17. **Mortensen, A.** Mechanical and physical behaviour of metals and ceramic compounds / A. Mortensen. — Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1988. — P. 141.
18. **Pai, B. C.** Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibers / B. C. Pai, K. G. Satyanarayana, P. S. Robi // Mater. Sci. Lett. — 1992. — Vol. 11. — P. 779–781.
19. **Kok, M.** Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites / M. Kok // J. Mater. Process. Technol. — 2005. — Vol. 161. — P. 381–387.
20. **Sharma, P.** Production of AMC by stir casting: an overview / P. Sharma, G. Chauhan, N. Sharma // International Journal of Contemporary Practices. — 2013. — Vol. 2, № 1. — P. 23–46.
21. **Sharma, P.** Metallurgical and mechanical characterization of Al6082–B₄C/Si₃N₄ hybrid composites manufactured by combined ball milling and stir casting / P. Sharma, D. Khanduja, S. Sharma // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 594. — P. 484–488.
22. **Sharma, P.** A study on microstructure of aluminium matrix composites / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // J. Asian Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 3, № 3. — P. 240–244.
23. **Kumar, G. B. V.** Studies on mechanical and dry sliding wear of Al6061–SiC composites / G. B. V. Kumar, C. S. P. Rao, N. Selvaraj // Composite : Part B. — 2012. — Vol. 43. — P. 1185–1191.
24. **Sahin, Y.** Prepration and some properties of SiC particle reinforced aluminium alloy composites / Y. Sahin // Material and Design. — 2003. — Vol. 24. — P. 671–679.
25. **Sahin, Y.** Production and properties of SiC_p reinforced aluminium alloy composites / Y. Sahin, M. Acilar // Composite : Part A. — 2003. — Vol. 34. — P. 709–718.

26. **Aigbodion, V. S.** Effect of Silicon carbide reinforcement on microstructure and properties of cast Al-Si-Fe/SiC particulate composites / V. S. Aigbodion, S. B. Hassan // Mater. Sci. Eng. A. — 2007. — Vol. 447. — P. 355–360.
27. **Hassan, A. M.** Effect of graphite and/or silicon carbide particles addition on the hardness and surface roughness of Al – 4 wt. % Mg alloy / A. M. Hassan, G. M. Tashtoush, A. K. J. Ahmed // J. Compos. Mater. — 2007. — Vol. 41. — P. 453–465.
28. **Akhlaghi, F.** Influence of graphite content on dry sliding and oil impregnated sliding wear behaviour of Al2024-Gr composite produced by in situ powder metallurgy method / F. Akhlaghi, Z. A. Bidaki // Wear. — 2009. — Vol. 266. — P. 37–45.
29. **Baradeswaran, A.** Wear and mechanical characteristics of Al 7075/graphite composites / A. Baradeswaran, A. E. Perumal // Composites : Part B. — 2014. — Vol. 56. — P. 472–476.
30. **Prashant, S. N.** Preparation and evaluation of mechanical and wear properties of 6061 Al reinforced with graphite particulate metal matrix composite / S. N. Prashant, N. Madeva, V. Auradi // Int. J. of Metallurgical & Materials Science and Engineering. — 2012. — Vol. 2, № 3. — P. 85–95.
31. **Sharma, P.** Effect of graphite reinforcement on physical and mechanical properties of aluminium metal matrix composites / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // Part. Sci. Technol. — 2016. — Vol. 34, № 1. — P. 1–6.
32. **Suresha, S.** Effect of silicon carbide particulates on wear resistance of graphitic aluminium matrix composites / S. Suresha, B. K. Sridhara // Material and Design. — 2010. — Vol. 31. — P. 4470–4477.
33. **Riahi, A. R.** The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites / A. R. Riahi, A. T. Alpas // Wear. — 2001. — Vol. 251. — P. 1396–1407.
34. **Basavarajappa, S.** Influence of sliding speed on the dry sliding wear behaviour and the subsurface deformation on hybrid metal matrix composite / S. Basavarajappa, G. Chandramohan, M. Arjun [et al.] // Wear. — 2007. — Vol. 262. — P. 1007–1012.
35. **Rohatgi, P. K.** Wear and friction of cast aluminum-SiC-Gr composites: materials solutions, On wear of engineering materials proceedings / P. K. Rohatgi, R. Guo, J. K. Kim [et al.]. — Indianapolis, Indiana, 1997. — P. 205–211.
36. **Alidokht, S. A.** Microstructure and tribological performance of an aluminium based hybrid composite produced by friction stir processing / S. A. Alidokht, Z. A. Abdollah, S. Soleymani, H. Assadi // Material and Design. — 2011. — Vol. 32. — P. 2727–2733.
37. **Rohatgi, P. K.** Friction and wear of metal-matrix composites / P. K. Rohatgi, Y. Liu, S. Ray // ASM Handbook. — 2004. — Vol. 18. — P. 801–811.
38. **Suresh, S.** Effect of graphite addition on mechanical behavior of Al6061/TiB₂ hybrid composite using acoustic emission / S. Suresh, N. S. V. Moorthi, S. C. Vettivel, N. Selvakumar, G. R. Jinu // Mater. Sci. Eng. A. — 2014. — Vol. 612. — P. 16–27.
39. **Sharma, P.** Parametric study of dry sliding wear behavior of hybrid metal matrix composite produced by a novel process / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // Metall. Mater. Trans. A. — 2015. — Vol. 46, № 7. — P. 3260–3270.
40. **Sharma, P.** Dry sliding wear investigation of Al6082/Gr metal matrix composites by response surface methodology / P. Sharma, D. Khanduja, S. Sharma // Journal of Material Research and Technology. — 2016. — Vol. 5, № 1. — P. 29–36.
41. **Sharma, P.** Parametric study of dry sliding wear of aluminium metal matrix composites by response surface methodology / P. Sharma, D. Khanduja, S. Sharma // Material Today Proceedings. — 2015. — Vol. 2, № 4/5. — P. 2687–2697.
42. **Sharma, P.** Production of hybrid composite by a novel process and its physical comparison with single reinforced composites / P. Sharma, D. Khanduja, S. Sharma // Material Today Proceedings. — 2015. — Vol. 2, № 4/5. — P. 2698–2707.
43. **Sharma, P.** Production and some properties of Si₃N₄ reinforced aluminium alloy composites / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // J. Asian Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 3, № 3. — P. 352–359.
44. **Hashim, J.** Metal matrix composites: production by the stir casting method / J. Hashim, L. Looney, M. S. J. Hashmi // J. Mater. Process. Technol. — 1999. — Vol. 92/93. — P. 1–7.
45. **Sevik, H.** Properties of alumina particulate reinforced aluminium alloy produced by pressure die casting / H. Sevik, K. S. Can // Material and Design. — 2006. — Vol. 27. — P. 676–683.
46. **Sajjadi, S. A.** Microstructure and mechanical properties of Al-Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting / S. A. Sajjadi, H. R. Ezatpour, H. Beygi // In proceeding of 14th national conference on material science and engineering. — Tehran, Iran, 2010. — P. 325–332.
47. A.S.T.M. Standard E8, Standard test method for tension testing of metallic materials, West Conshohocken (USA), ASTM, International (2004).
48. **Sharma, P.** Production and characterization of AA6082-(Si₃N₄ + Gr) stir cast hybrid composites / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // Part. Sci. Technol. — 2016. — Vol. 35, № 2. — P. 158–165.
49. **Toptan, F.** Processing and microstructural characterization of AA1070 and AA 6063 matrix B₄C reinforced composites / F. Toptan, A. Kilicarslan, M. Cigdem, I. Kerti // Material and Design. — 2010. — Vol. 31. — P. 87–91. ■

Получено 28.06.17

© П. Шарма, В. Дабра, С. Шарма, Д. Хандуя,
 Н. Шарма, Р. Шарма, К. Сайни, 2018 г.
 Пер. — С. Н. Клявлиня
 (ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2018 г.

К. т. н. Р. М. Ворожбян, д. т. н. Г. Н. Шабанова (✉), д. т. н. А. Н. Корогодская

НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

УДК 666.974.2:666.762.1.002.68

ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты разработки огнеупорных бетонов на основе модифицированного глиноземистого цемента с использованием отходов химической промышленности. Установлены количественное соотношение смежных фракций заполнителя, влияние технологических факторов на прочность бетона, зависимость его прочностных характеристик от вида заполнителя и условий твердения. Показано, что по физико-механическим и техническим свойствам разработанные бетоны не уступают существующим на рынке. По всем техническим характеристикам этот вид огнеупорной продукции можно рекомендовать в качестве футеровки высокотемпературных агрегатов.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, огнеупорный бетон, шлам водоочистки, отход носителя катализатора.

ВВЕДЕНИЕ

Из огнеупорного бетона можно изготавливать монолитные и сборные конструкции любой конфигурации, что позволяет получать новые конструктивные решения для тепловых агрегатов, наиболее целесообразные как с теплотехнической, так и с технологической точки зрения [1]. Применение огнеупорных бетонов открывает большие возможности в индустриализации трудоемких работ и позволяет тем самым резко сократить продолжительность строительства и текущего ремонта высокотемпературных агрегатов при значительном снижении стоимости и увеличении срока их эксплуатации [2]. Применение жаростойких бетонов ориентировано на конструктивные решения элементов высокотемпературных промышленных печей, трудновыполнимые при использовании штучных огнеупоров [3, 4]. Кроме того, огнеупорные бетоны находят применение в различных отраслях промышленности [5–7]. В связи с тем что основным компонентом огнеупорного бетона является глиноземистый цемент, целесообразно использовать огнеупорные вяжущие материалы, полученные по ресурсосберегающей технологии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения высокопрочного огнеупорного бетона с необходимыми эксплуатационными

характеристиками был подобран оптимальный гранулометрический состав заполнителя с учетом прочности, плотности и однородности. В качестве связующего был применен модифицированный глиноземистый цемент оптимального состава, полученный на основе шлама водоочистки и отхода носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50 : 50 и имеющий улучшенные прочностные характеристики в разных условиях и сроках твердения (табл. 1) [8, 9].

Помол и тщательное смешивание сырьевых компонентов проводили в лабораторной фарфоровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063. Полученную смесь высушивали в лабораторном сушильном шкафу при 100–105 °С до полного удаления влаги, после чего из смеси на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа прессовали образцы диаметром 50 и высотой 50–70 мм. Образцы обжигали в лабораторной криптоловой печи при 1380 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Скорость повышения температуры в печи 50–70 °С/мин. Образцы после обжига подвергали резкому охлаждению. Клинкер полученного цемента измельчали до полного

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний глиноземистого цемента на основе отхода носителей катализаторов

Отход носителя катализатора : шлам водоочистки	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения		
		3 сут	7 сут	28 сут
50 : 50	0,31	58	62	66
45 : 55	0,29	48	55	60
40 : 60	0,30	48	50	52
60 : 40	0,30	50	53	60

✉
Г. Н. Шабанова
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

прохождения через сито № 008 [10, 11]. Полноту протекания синтеза основных клинкерных минералов контролировали химическим и рентгенофазовым методами анализа (рис. 1). Установлено, что основными фазами являются CaAl_2O_4 (0,4049, 0,3715, 0,297, 0,2851, 0,2534, 0,2403 нм), CaAl_4O_7 (0,3509, 0,2534, 0,2438, 0,2403, 0,2219, 0,2021 нм), а также NiAl_2O_4 (0,467, 0,2851, 0,2438, 0,2021 нм) [1].

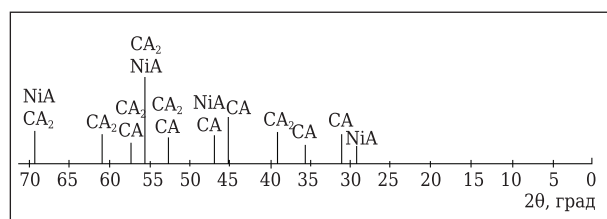


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера глиноземистого цемента, полученного из шлама водоочистки и отхода носителя катализатора К-905 Д2: CA — моноалюминат кальция CaAl_2O_4 ; CA_2 — диалюминат кальция CaAl_4O_7 ; NiA — никелевая шпинель NiAl_2O_4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве заполнителя использовали высокоглиноземистый шамот производства ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод». Соотношение цемент : заполнитель = 1 : 3.

Бетонные образцы-кубы с ребром 2 см готовили методом виброуплотнения ($B/T = 0,08$). Оптимальное соотношение размеров зерен смежных фракций заполнителя определяли по формуле [1]

$$d_n/d_{n-1} = 0,226,$$

где d_n — средний диаметр зерен мелкой фракции; d_{n-1} — средний диаметр зерен крупной фракции.

Количественное соотношение смежных фракций заполнителя определяли по методу симплекс-решетчатого планирования эксперимента. Для описания зависимости свойств бе-

тона от количественного соотношения фракций заполнителя использовали полином неполного третьего порядка

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3.$$

Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний физико-механических свойств бетонов приведены в табл. 2. По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, выражающие зависимость прочности и пористости от количественного и гранулометрического соотношений фракций заполнителя. Уравнения регрессии имеют вид

$$Y_\sigma = 30 \cdot x_1 + 41 \cdot x_2 + 53 \cdot x_3 + 14 \cdot x_1 x_2 + 18 \cdot x_1 x_3 + 16 \cdot x_2 x_3 + 225 \cdot x_1 x_2 x_3,$$

$$Y_n = 18,9 \cdot x_1 + 18,0 \cdot x_2 + 17,7 \cdot x_3 - 1,0 \cdot x_1 x_2 - 1,6 \cdot x_1 x_3 - 0,2 \cdot x_2 x_3 - 7,8 \cdot x_1 x_2 x_3.$$

Адекватность уравнения проверяли с помощью критерия Стьюдента и дополнительных экспериментальных образцов в контрольных точках. Уравнение регрессии рассчитывали по программе TRIANGLE V.1.0 с шагом варьирования 10 мас. %. По результатам расчетов и математической обработки эксперимента построены симплекс-диаграммы состав – прочность и состав – пористость (рис. 2). Установлено, что для получения бетона высоких прочности, плотности и однородности требуется смесь, содержа-

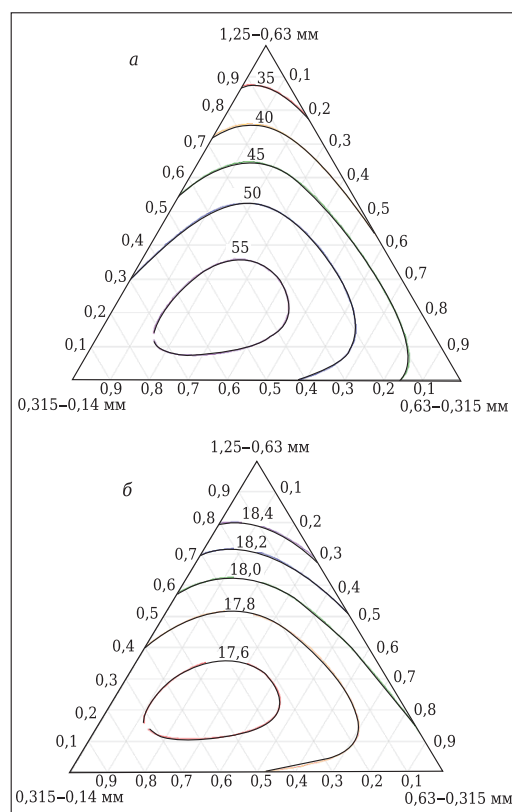


Рис. 2. Диаграммы состав – предел прочности при сжатии, МПа (а), и состав – открытая пористость, % (б), бетона на основе глиноземистого цемента

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

Коэффициент полинома	Фракция заполнителя			Экспериментальные данные	
	x_1	x_2	x_3	Y_σ предел прочности при сжатии, МПа	Y_n открытая пористость, %
η_1	1	0	0	30,0	18,9
η_2	0	1	0	41,0	18,0
η_3	0	0	1	53,0	17,7
η_{12}	0,5	0,5	0	39,0	18,2
η_{13}	0,5	0	0,5	46,0	17,9
η_{23}	0	0,5	0,5	51,0	17,8
η_{123}	0,33	0,33	0,33	55,0	17,6
Контрольная точка	0,5	0,3	0,2	49,0	17,8

щая 10–35 мас. % фракции 1,25 – 0,63 мм, 15–45 мас. % 0,63 – 0,315 мм, 30–65 мас. % 0,315 – 0,15 мм. Дальнейшие исследования бетонов проводили с учетом оптимального гранулометрического состава заполнителя.

Для исследования влияния различных методов формирования на механическую прочность бетонов, полученных на основе модифицированного глиноземистого цемента, изготовлены образцы-кубы с ребром 5 см. Результаты исследований показали (рис. 3), что наиболее приемлемым является метод виброуплотнения, наиболее подходящий для изготовления крупногабаритных изделий сложных конфигураций. Использование метода прессования возможно для производства штучных огнеупоров.

Для определения оптимального соотношения в бетоне цемент : заполнитель был проведен эксперимент на бетонных образцах-кубах с ребром 4 см, изготовленных методом виброуплотнения при В/Т = 0,08. В табл. 3 приведены результаты физико-механических испытаний бетона в зависимости от соотношения в нем цемента и заполнителя. Видно, что с увеличением содержания цемента прочность затвердевшего бетона возрастает, а пористость, наоборот, снижается. Это указывает на то, что вводимый цемент не только активно участвует в формировании прочности бетона, но и приводит к снижению его пористости. Оптимальное соотношение, обеспечивающее необходимую прочность и экономию цемента, цемент : заполнитель = 1 : 3.

При дальнейшем использовании разработанного бетона в различных отраслях необходима сравнительная оценка выбираемых заполнителей. В качестве заполнителей использованы электроплавленный корунд и шамот производства ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», высокоглиноземистый шамот производства ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и скол настыли из печи производства глиноземистого цемента. Бетонные образцы с разными заполнителями, полученные виброуплотнением, набирали механическую прочность в различных условиях твердения. Влияние вида заполнителя и условий твердения на механическую прочность бетона показано на рис. 4. Жаропрочные бетоны на заполнителе из высокоглиноземистого шамота имели наиболее высокую прочность. Таким образом, на основе глиноземистого цемента, полученного из шлама водоочистки и отхода катализатора К-905 Д2 ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», можно получать бетоны с высокими прочностными характеристиками и пониженной открытой пористостью, что позволит использовать их в качестве монолитной футеровки теплонапряженных участков высокотемпературных агрегатов.

Исследованы также термомеханические свойства бетона. Огнеупорность бетона на элек-

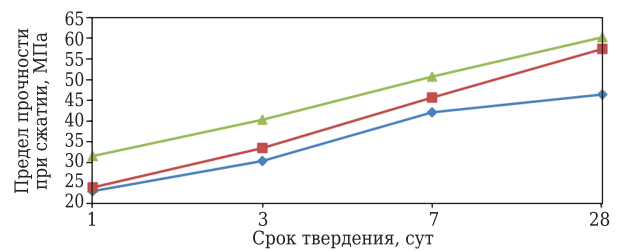


Рис. 3. Влияние технологических факторов на прочность бетона: ◆ — ручное трамбование; ■ — виброуплотнение; ▲ — прессование

Таблица 3. Зависимость прочности и пористости бетона от соотношения цемент : заполнитель

Соотношение цемент : заполнитель	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения			Открытая пористость, %
	3 сут	7 сут	28 сут	
1 : 9	25,3	27,3	40,2	18,0
1 : 4	28,8	37,4	50,8	17,8
1 : 3	33,4	48,6	57,9	17,4
1 : 2,3	35,1	49,2	58,2	17,2

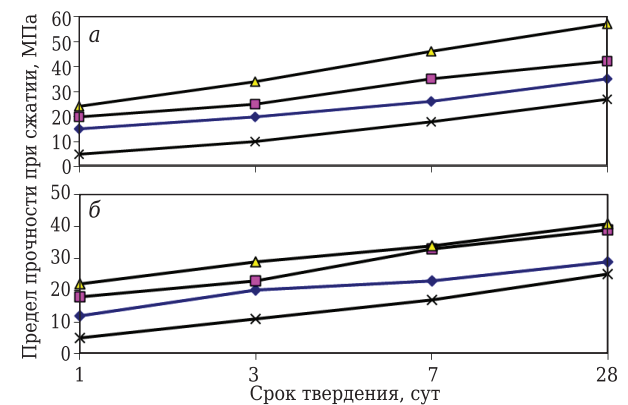


Рис. 4. Зависимость прочности бетона от вида заполнителя при твердении в воздушно-влажных (а) и воздушных условиях (б): Δ — высокоглиноземистый шамот; ■ — шамот; ◆ — электроплавленный корунд; × — скол настыли

троплавленном корунде, измеренная по стандартной методике падения пироскопического конуса, составляет 1750 °С, на шамоте 1500 °С, на высокоглиноземистом шамоте 1550 °С, на сколе настыли 1650 °С. Таким образом, полученный бетон может быть использован в тепловых агрегатах при температурах службы до 1500 °С в зависимости от выбранного заполнителя. Термостойкость бетона с различными заполнителями (охлаждение образцов на воздухе) составляет более 20 циклов, сохраняя при этом более 80 % первоначальной прочности.

Для определения температуры начала размягчения бетона были изготовлены образцы цилиндрической формы. Образцы К готовили на корундовом заполнителе, образцы Ш — на шамотном; в качестве связующего использовали экспериментальный глиноземистый цемент

(рис. 5). Размеры образцов приведены в табл. 4 и соответствуют требованиям стандарта.

Образцы *К* и *Ш* испытывали на аттестованной испытательной установке по ГОСТ 4070–2000 (ИСО 1893–89) «Изделия огнеупорные. Метод определения температуры деформации под нагрузкой». Деформацию образцов измеряли дифференциальным методом с использованием дифференциального измерительного прибора, изготовленного из монокристаллического корунда. При испытании к каждому из образцов прилагали нагрузку, отвечающую давлению $(0,20 \pm 0,01) \text{ Н/мм}^2$. Скорость повышения температуры нагрева образцов до 300°C не выше чем 10°C/мин , выше 300°C $4,5^\circ\text{C/мин}$. Результаты испытаний: у образца *К* $t_{0,6} = (1290 \pm 10)^\circ\text{C}$, у образца *Ш* $t_{0,6} = (1230 \pm 10)^\circ\text{C}$. Неопределенность измерения температуры начала размягчения рассчитана в соответствии с РМГ 43–2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

Одной из важных эксплуатационных характеристик глиноземистого бетона является степень разупрочнения его при нагревании. Для

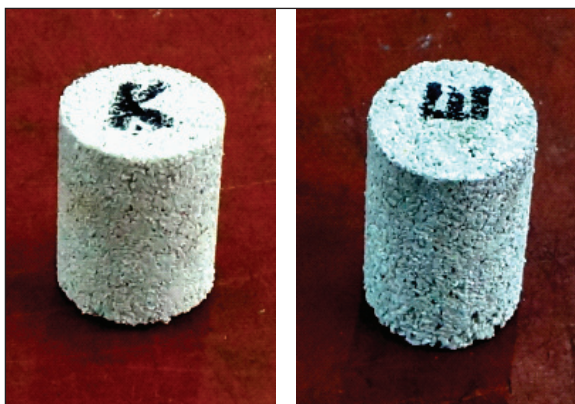


Рис. 5. Испытуемые образцы (не имеют видимых повреждений)

Таблица 4. Технические параметры образцов

Идентификационное обозначение образца	Размер образца, мм	
	диаметр	высота
<i>К</i>	36,0	50,9
<i>Ш</i>	35,8	52,9

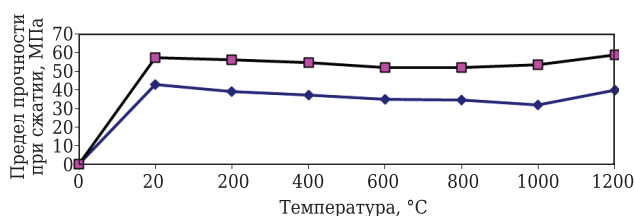


Рис. 6. Зависимость степени разупрочнения бетонов от температуры и вида заполнителя: ■ — высокоглиноземистый шамот; ◆ — шамот

исследования механической прочности бетона при воздействии повышенных температур изготовлены образцы-кубы с ребром 5 см, которые испытывали после 28-сут твердения. Изотермическая выдержка составляла 2 ч при заданной температуре с резким охлаждением на воздухе. В качестве заполнителей использовали шамот и высокоглиноземистый шамот — материалы, обладающие наиболее близким матричным соотношением цемента и заполнителя. Результаты испытаний бетона при воздействии повышенных температур показаны на рис. 6. Бетон с разными заполнителями при нагревании ведет себя примерно одинаково. Бетон на заполнителе из высокоглиноземистого шамота теряет прочность до 9,6 % первоначальной, а бетон на основе шамота — до 20 % первоначальной. Наибольший рост степени разупрочнения бетона наблюдается в интервале от 400 до 800°C , что объясняется удалением кристаллизационной воды из гидроалюминатов кальция и гидроксида алюминия, а также перекристаллизацией гексагональных гидроалюминатов кальция, что способствует возникновению внутренних напряжений и незначительному разупрочнению бетона. Выше 800°C процесс разупрочнения замедляется, а выше 1000°C начинаются спекание связки и взаимодействие ее с заполнителем, что способствует значительному повышению прочности с образованием плотной керамической структуры. Потери прочности бетона на основе обычного глиноземистого цемента с традиционными заполнителями в исследуемом интервале температур превышают 28 % и могут достигать 40 %, что в 2–4 раза выше, чем у разработанных бетонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что бетоны, изготовленные на основе модифицированного глиноземистого цемента, имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими аналогами и характеризуются ранними сроками схватывания, высокой начальной прочностью, отсутствием значительных потерь прочности после 28-сут твердения. Такие бетоны могут быть использованы для изготовления как крупногабаритной футеровки сложных конфигураций, так и штучных огнеупоров с температурой эксплуатации выше 1500°C . Установлено, что по высокотемпературным эксплуатационным характеристикам разработанные бетоны не уступают лучшим зарубежным аналогам и являются перспективными огнеупорными материалами для применения в различных отраслях.

Библиографический список

1. **Ворожбиян, Р. М.** Глиноземистые цементы на основе системы $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ / Р. М. Ворожбиян, Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская // Огнеу-

поры и техническая керамика. — 2012. — № 11/12. — С. 11–14.

2. **Vorozhbiian, R.** Alumina cement on chemical industry wastes / R. Vorozhbiian, H. Shabanova, T. Ryshchenko // 19 International Baustofftagung, 16–18 September, 2015. — Tagungsbericht. — Band 2. — Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. — Weimar, 2015. — S. 743–749.

3. **Мельник, М. Т.** Огнеупорные цементы / М. Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. — Киев : Высшая школа, 1984. — 121 с.

4. **Кузнецова, Т. В.** Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М.: Стройиздат, 1988. — 265 с.

5. **Пащенко, О. О.** В'язучі матеріали / О. О. Пащенко, В. П. Сербін, О. О. Старчевська. — Киев : Вища школа, 1995. — 416 с.

6. **Пащенко, А. А.** Теория цемента / А. А. Пащенко. — Киев : Будівельник, 1991. — 165 с.

7. **Мельник, М. Т.** Огнеупорный бетон на основе глиноземистого цемента с добавкой активного глинозема / М. Т. Мельник, Н. Н. Шаповалова // Огнеупоры. — 1974. — № 10. — С. 56, 57.

8. **Ворожбян, Р. М.** Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в про-

изводстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская [и др.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2012. — № 112. — С. 223–229.

9. **Ворожбян, Р. М.** К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХПІ». — 2011. — № 27. — С. 164–173.

10. **Ворожбян, Р. М.** Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств / Р. М. Ворожбян, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська [та ін.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — 2013. — № 113. — С. 86–93.

11. **Ворожбян, Р. М.** Високоєфективні спеціальні в'язучі матеріали на основі лужноземельних оксидів / Р. М. Ворожбян, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, Т. Д. Рищенко // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. — 2011. — Вип. 138. — С. 27–32. ■

Получено 13.06.18

© Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



XV Международный конгресс сталеплавателей и производителей металла – ISCON 2018

15–19 октября 2018 г.

г. Тула, Россия



Программа конгресса включает пленарное заседание и работу секций:

1. Производство стали и спецэлектрометаллургия
2. Ковшовая обработка чугуна и стали
3. Процессы кристаллизации и разлива стали
4. Энергоэффективность, ресурсосбережение и экология металлургического производства
5. Порошковая и гранулярная металлургия. Аддитивные технологии
6. Контроль качества и стандартизация в черной металлургии

а также:

- Школа мастерства (повышение квалификации специалистов-сталеплавателей)
- Проведение конкурса докладов среди молодых ученых
- Презентация разработок, оборудования и услуг «Мир техники и технологии»
- Круглый стол «Проблемы современного образования инженеров-металлургов»
- Экскурсии на предприятия ПАО «Тулачермет», АО «Полема», «Вулкан-ТМ», посещение нового литейно-прокатного комплекса ПМХ Тулачермет-Сталь

По всем вопросам участия в мероприятии можно обратиться в Оргкомитет: steelcongress@gmail.com.
Организационные вопросы участия, размещения, публикация статей: +7 (963) 971-59-46 (Бараненко Мария).
Вопросы финансово-договорного сопровождения: +7 (916) 614-54-49 (Щукина Людмила Евгеньевна)

Д. т. н. И. Пундиене (✉), д. т. н. И. Пранцкевичене, д. т. н. М. Клигис,
д. т. н. А. Кайрите, д. т. н. Г. Гирскас

*Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического
университета им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва*

УДК 666.974.2:666.762.1.002.68

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦЕНОСФЕР НА СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКОГО ЛЕГКОВЕСНОГО БЕТОНА

Приведены результаты исследований влияния ценосфер (отходов сжигания угля) на процесс гидратации глиноземистого цемента и параметры экзотермической реакции. Установлено, что увеличение содержания добавки ценосфер тормозит гидратацию цемента, снижает плотность образцов после обжига при 1200 °С до 40 %, прочность до 60 %, усадку до 95 % по сравнению с контрольными образцами. По параметрам соотношения прочности образцов и их плотности количество ценосфер 5–10 % в составе является оптимальным.

Ключевые слова: ценосферы (ЦС), алюминатный цемент, жаростойкий легковесный бетон, электропроводность (ЭП), ультразвуковой импульс (УЗИ).

ВВЕДЕНИЕ

Модификация свойств жаростойких бетонов подходящими по химическому составу заполнителями на основе отходов наравне с экологическими позволяет решать различные задачи технологии бетонов, такие как регулирование реологических свойств бетонной смеси, снижение расхода цемента, улучшение физико-механических характеристик бетонов. Одним из малоиспользуемых заполнителей в производстве жаростойких бетонов являются алюмосиликатные микросферы-ценосферы (ЦС), образующиеся наряду с золой в процессе сжигания угля, нефти, древесины, бытовых отходов. ЦС получаются в результате грануляции расплава минеральной части углей и раздува раздробленных мелких капель внутренними газами. Существуют две основные категории ЦС — пустотелые сферы, полости которых заполнены только газом (так называемые ценосферы), и плеросферы, полости которых заполнены мелкими минеральными частицами, пеной или другими пористыми структурами. Оба типа ЦС формируются из аморфного стеклообразного вещества, содержащего 50–65 % аморфного SiO_2 , 20–30 % Al_2O_3 , 1–8 % Fe_2O_3 , а также примеси Ca, Mg, фосфатов, хлоридов, сульфатов и т. д. Конкретный тип ЦС (состав и микроструктура) зависит от состава угля, условий сжигания в камере сгорания котла и от температуры, которая

может варьироваться в пределах 1400–1700 °С [1, 2]. Улавливаемые золы накапливаются на свалках и загрязняют окружающую среду. Самые легкие фракции алюмосиликатных ЦС, как правило, имеют очень низкую насыпную плотность (0,3–0,5 г/см³), поэтому накапливаются на поверхности слоя золы в отстойниках [3–5]. Известно, что ЦС успешно используются в качестве добавки в производстве бетона на основе портландцемента. В последнее время ЦС добавляют в состав портландцемента на стадии производства, получая портландцемент с новыми свойствами и более низкой себестоимостью [6]. Сферическая форма ЦС способствует снижению водопотребности, тепла гидратации, увеличивает прочность бетона [7–9]. ЦС обладают уникальными особенностями, позволяющими использовать их в современных технологиях [10]. Установлено, что ЦС обладают низкой теплопроводностью [0,1–0,2 Вт/(м·К)], высоким пределом прочности при сжатии (20–35 МПа), термической стабильностью (спекание обычно проходит в интервале 1000–1450 °С), устойчивостью к воздействию кислот, агрессивных веществ и т. д. [11, 12]. Такие свойства открывают широкие возможности применения ЦС в высокотемпературной керамике, композитных материалах и жаростойких бетонах [13]. ЦС могут быть использованы в производстве керамической композитной пены, в качестве материала огнеупорного покрытия [14, 15]. Экономически обоснованной оказалась замена промышленно производимых стеклянных микросфер на ЦС [16]. Большой интерес представляет использование ЦС в производстве жаростойких бетонов для улучшения прочностных, термоизоляци-



И. Пундиене
E-mail: ina.pundiene@gmail.com

онных и эксплуатационных свойств. Поэтому цель настоящей работы — оценка возможности использования ЦС в жаростойких бетонах, изучение влияния разного количества ЦС на ход гидратации цемента, изменения плотности, прочности, усадки и определение оптимального количества ЦС в составе бетона.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Рентгенофазовый анализ (РФА) ЦС проводили с применением рентгенодифрактометра ДРОН-7 (антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение 30 кВ, анодный ток 8 мА). Фазовый состав идентифицировали при помощи эталонных данных картотеки ASTM. Структуру ЦС исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7600F фирмы JEOL (разрешение 1,5 нм).

Было определено влияние количества ЦС на электропроводность (ЭП) и pH водной суспензии и цементных суспензий с добавкой ЦС. Для приготовления водной суспензии 20 г ЦС смешивали с 100 г дистиллированной воды, для приготовления цементных суспензий твердые компоненты и воду брали в соотношении 1 : 5. Соотношение цемент : ЦС в составе П-0 составляло 1 : 0, в составе П-1 1 : 0,33, в составе П-2 1 : 0,66, в составе П-3 1 : 1, в составе П-4 1 : 1,33. Бетонную смесь готовили в специальном смесителе принудительного смешивания типа Хобарта (56 об/мин) вместимостью 20 л. Температура помещения и компонентов бетона составляла (20 ± 1) °С. Сухие компоненты смеси смешивали в течение 3 мин, затем доливали воду (75 % общего содержания воды) и перемешивали в течение 3 мин, затем доливали оставшуюся воду и смесь снова перемешивали в течение 3 мин. Смесь была уложена в формы в виде кубов с ребром 70 мм. Параметры экзотермической реакции цементных паст с разными заполнителями определяли по известной методике [17, 18].

Обработку образцов бетона, оценку основных физико-механических свойств осуществляли в соответствии с ГОСТ 20910 и EN 1402. Скорость ультразвукового импульса (УЗИ) в образцах определяли на приборе Pundit 7, предел прочности при сжатии жаростойкого бетона после 3-сут твердения, сушки и обжига при 800, 1000, 1200 °С — на гидравлическом прессе ALPHA 3-3000S по EN 12390-3:2009.

Для исследований были использованы следующие материалы: глиноземистый цемент Gorkal-70 — Г70 (Al_2O_3 не менее 70 %, насыпная плотность 1100 кг/м³, удельная поверхность частиц 0,40 м²/г, минимальное количество фракции мельче 63 мкм не менее 88 %, огнеупорность не ниже 1630 °С); крупный шамотный (ШК) заполнитель (<5 мм), который изготавливали из шамотного кирпича ША ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 30$ %) путем

дробления и отсева на ситах; молотый шамот (ШМ), который готовили помолотом в лабораторной шаровой мельнице. Насыпная плотность молотого шамота 1120 кг/м³, удельная поверхность частиц 0,37 м²/г. Для снижения В/Ц в бетонах применяли дефлокулянт Castament FS20 (F20), относящийся к группе поликарбоксилатных эфиров.

Химический состав ЦС, мас. %: SiO_2 53,8, Al_2O_3 40,7, Fe_2O_3 1,0, CaO 1,4, MgO 0,6, Na₂O 0,5, K₂O 0,4, гранулометрический состав — остаток на сите, %, с размером ячейки 0,250 мм 15,6, 0,125 мм 15,5, 0,09 мм 56,5, 0,063 мм 17,0, 0,045 мм 4,5, 0,025 мм 1,8, <0,025 мм 0,2. Удельная поверхность ЦС 0,45 м²/г, $\Delta m_{\text{прк}}$ при 400 °С 0,57 %, при 1000 °С 0,9 %, насыпная плотность 413 кг/м³. Основную массу ЦС составляют сферы диаметром 5–250 мкм; результаты СЭМ-исследования подтверждают это (рис. 1, а). Кроме того, ЦС меньшего размера обладают более гладкой поверхностью. Видно, что ЦС полые внутри, поверхность крупных ЦС неровная, дефектная с множеством пор и различных отверстий (рис. 1, б). На срезе оболочки ЦС видно (рис. 1, в), что ЦС полая, толщина стенки 4–6 мкм, в ней также присутствуют сферические пустоты. Внутренность наблюдаемой пустоты образуют

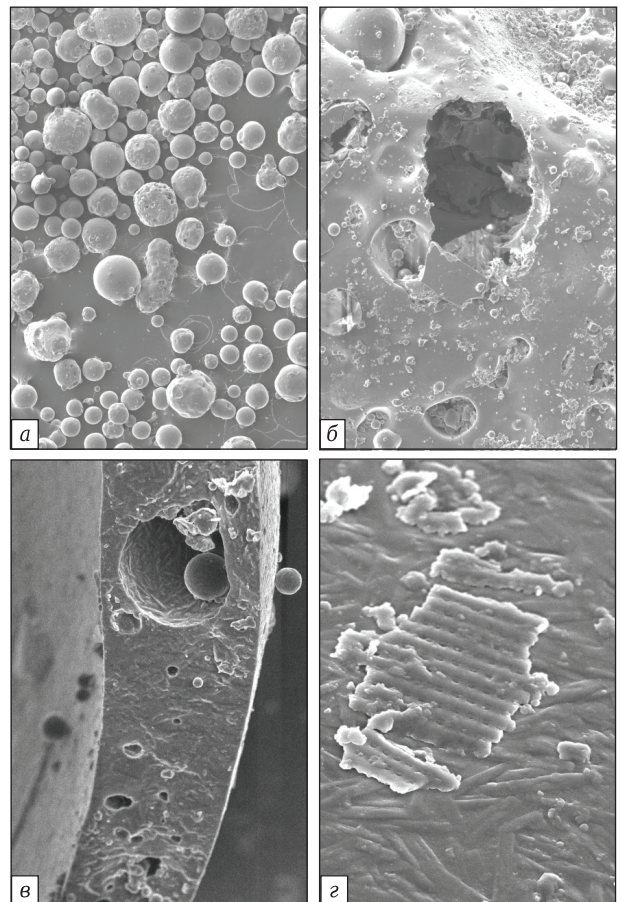


Рис. 1. ЦС, (а, $\times 100$), поверхность ЦС (б, $\times 1500$), срез оболочки ЦС (в, $\times 10000$) и поверхность среза оболочки (г, $\times 35000$)

иглообразные частицы муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{23}$ (рис. 1, 2), что подтверждают результаты РФА (рис. 2). Обнаружено также присутствие аморфной фазы. Хотя муллит является инертным соединением, аморфная фаза может обладать пуццоланической активностью, т. е. способностью вступать в реакцию с продуктами гидратации цемента.

Для исследования влияния добавки различного количества ЦС на процесс гидратации цемента и физико-механические свойства бетона было приготовлено пять составов с различным количеством ЦС (табл. 1). В контрольном составе А-0 применяли только шамотный заполнитель, в составах А5–А20 количество ЦС менялось от 5 до 20 %. Увеличение количества ЦС достигалось снижением содержания ШМ. Содержание воды в составах было постоянным и составляло 14,4 % (сверх 100 % сухих компонентов).

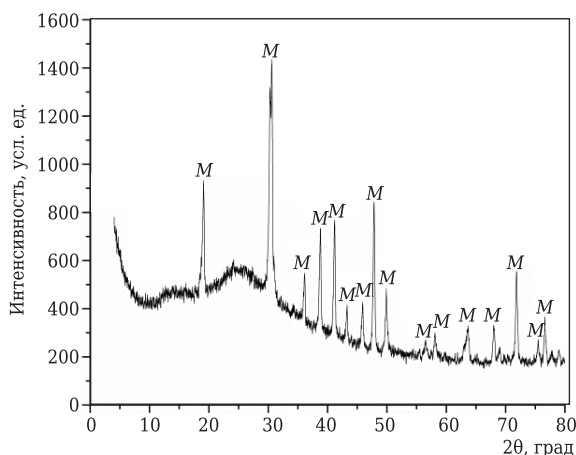


Рис. 2. Рентгенограмма ЦС; М — муллит

Таблица 1. Состав бетонов с разным количеством ЦС

Состав бетона	Содержание компонента, %				
	Г70	ЦС	ШМ	ШК	F20
А-0	15	—	35	50	0,1
А-5	15	5	30	50	0,1
А-10	15	10	25	50	0,1
А-15	15	15	20	50	0,1
А-20	15	20	15	50	0,1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зола, образующаяся при сжигании каменного угля, имеет преимущественно алюмосиликатный состав. По соотношению суммы оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ к сумме оксидов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ зола каменного угля разделяется на кислую (<1) и основную (>1). Зола каменного угля в основном кислая, при сжигании горючих сланцев и дерева — основная, что может влиять на ход гидратации цемента, поэтому исследовали влияние ЦС на ЭП и pH водной суспензии и цементных суспензий с добавкой ЦС.

Результаты исследований показали, что водная суспензия ЦС обладает кислотным pH (4,7) и ЭП 654 мкСм/см. В цементных суспензиях добавка ЦС в начальном периоде способствует увеличению их ЭП по сравнению с ЭП суспензии П-0 (рис. 3). По-видимому, ЦС увеличивают значения ЭП цементной суспензии, однако при высоком содержании ЦС переход ионов в суспензию замедляется и ЭП возрастает. Через 15–20 мин ЭП суспензии П-0 выше, чем у суспензий с добавкой ЦС. Темпы роста ЭП суспензий с ЦС тем ниже, чем выше содержание в них ЦС. Значения pH суспензий снижаются в тем большей мере, чем выше содержание в них ЦС. Темпы роста pH также уменьшаются с увеличением количества ЦС в суспензии. Проведенные исследования показывают, что ЦС снижает рост ЭП и pH суспензий и, возможно, тормозит переход в суспензию минералов цемента.

Кроме того, установлено, что увеличение количества ЦС ведет к уменьшению диаметра расплыва смеси от 15,5 до 11 см, т. е. от 3 до 29 %. Очевидно, что количество ЦС в составе, превышающее 20 %, потребует значительного увеличения содержания воды затворения, поскольку при диаметре расплыва 11 см бетонную смесь еще можно уложить. Исследования температуры и времени экзотермических образцов показали (рис. 4), что в контрольном составе А-0 экзотермический

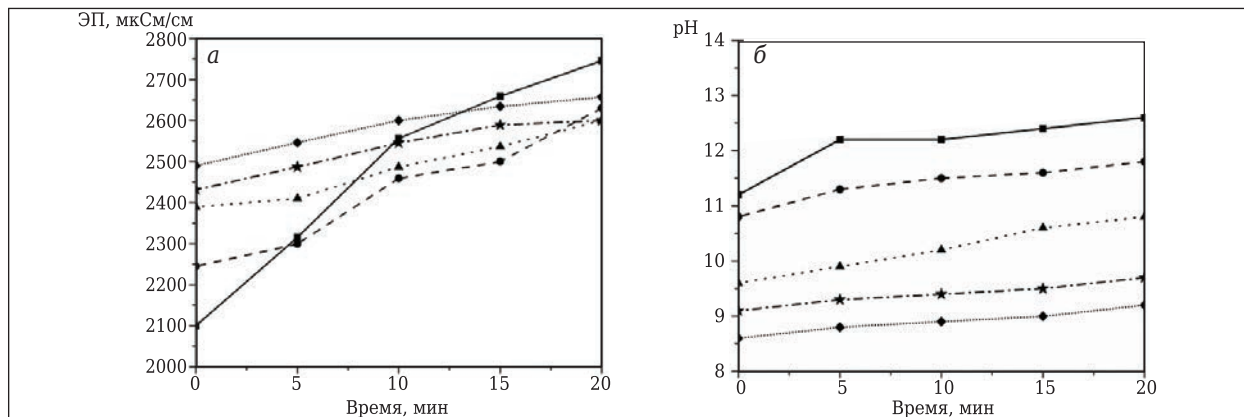


Рис. 3. Изменения ЭП (а) и pH (б) суспензий с добавкой ЦС в течение 20 мин. Состав суспензий: ■ — П-0; ● — П-1; ▲ — П-2; ★ — П-3; ◆ — П-4

симум достигается через 1160 мин, а температура экзотермического эффекта составляет 31,1 °С. Увеличение количества ЦС до 10 % в составе бетона, не влияя на температуру экзотермического эффекта, продлевает процесс гидратации цемента до 1575 мин, а дальнейшее увеличение количества ЦС до 20 % продлевает процесс гидратации цемента до 2100 мин и снижает температуру экзотермического эффекта до 25,6 °С. Основываясь на известной методике [18], можно оценить тормозящее действие добавки ЦС по снижению температуры экзотермического эффекта (T), увеличению времени экзотермического эффекта (H) и уменьшению скорости подъема температуры (C) (табл. 2). По сравнению с контрольным образцом количество ЦС 5 и 10 % не снижает температуру экзотермического эффекта, что, возможно, связано с пуццоланической активностью аморфной фазы ЦС, вступающей в реакцию с продуктами гидратации цемента. Однако эти количества ЦС на 19,83 и 35,77 % продлевают время экзотермического эффекта, причем уменьшение скорости подъема температуры составляет при этом 36 и 40,8 %. Содержание ЦС 15 и 20 % уже значительно (до 63,3 и 77,8 %) уменьшает скорость подъема температуры и до 63,8 и 81 % увеличивает время экзотермического эффекта, однако температура экзотермического эффекта снижается незначительно на 6,75 и 17,7 %. Очевидно, что тормозящее влияние ЦС связано с кислотным pH (4,7) и, возможно, с самой поверхностью ЦС: поры и пустоты (см. рис. 1, в, г) поглощают воду, ограничивая количество воды, поступающей к цементу.

Исследования показали (рис. 5, а), что увеличение количества ЦС ведет к значительному снижению плотности ρ образцов. После твердения разность в плотности образцов А-0 (2015 кг/м³) и А-20 (1220 кг/м³) составляет 40 %. В процессе сушки и обжига при 800 °С ρ образцов снижается. При 1000 и 1200 °С наблюдается небольшое увеличение ρ образцов, связанное с процессами спекания. Можно заключить, что добавка ЦС снижает ρ образцов во всем интервале температур. Введение 5, 10 и 15 % ЦС уменьшает ρ на 7, 19 и 29,5 %. Разность в плотности образцов А-0 (1895 кг/м³) и А-20 (1115 кг/м³) после обжига при 1200 °С сохраняется и составляет 41,2 %.

Испытания образцов на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ после твердения (рис. 5, б) показали, что увеличение количества ЦС до 5 % повышает прочность образцов, до 10 % снижает прочность на 13,6 %, а до 15 и 20 % — на 66,8 и 79 % по сравнению с контрольным образцом А-0. После сушки прочность образцов А-0, А-5 и А-10 снижается, однако в образцах А-5 она выше, чем в образцах А-0. В образцах А-15 и А-20 прочность после сушки незначительно возрастает. После обжига при 800 °С $\sigma_{сж}$ образцов А-0–А-20 снижается соответственно на 9,4, 23,3, 31,5, 26,3 и 47,4 % по сравнению с прочностью после сушки, но дальнейший обжиг при 1000 и 1200 °С сни-

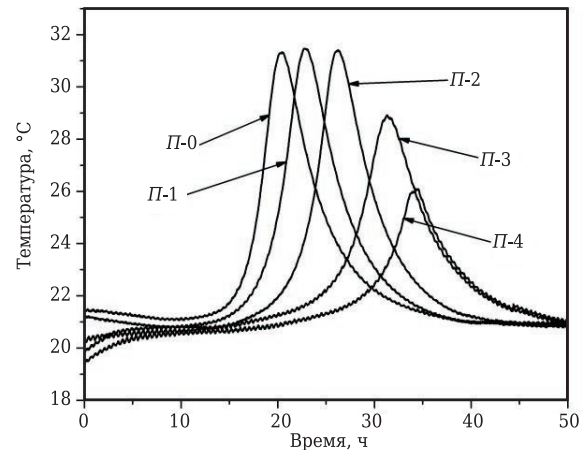


Рис. 4. Процесс гидратации в бетонной смеси в зависимости от количества ЦС в составе (указан на кривых)

Таблица 2. Параметры оценки тормозящего действия ЦС

Образец	Снижение T , %	Увеличение H , %	Уменьшение C , %
А-0	—	—	—
А-5	Не снижает	19,83	36,00
А-10	» »	35,77	40,80
А-15	6,75	63,80	63,30
А-20	17,70	81,00	77,80

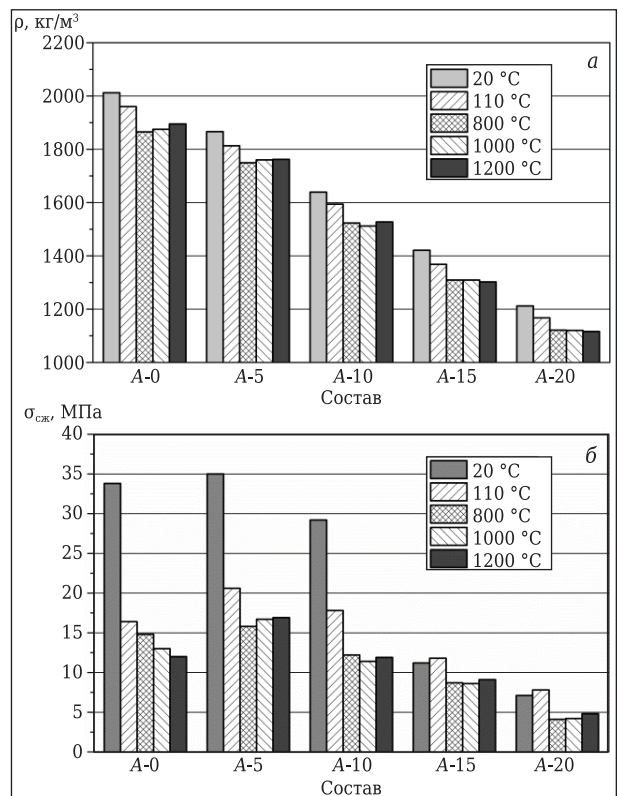


Рис. 5. Плотность (а) и предел прочности при сжатии (б) образцов бетона в зависимости от количества ЦС в составе

жает прочность только в образцах А-0; в остальных образцах прочность немного увеличивается. Вычисленное соотношение прочности образцов А-0–А-20 и их плотности после обжига при 1200 °С (6,33, 9,6, 7,8, 7,0 и 4,3) показывает, что наиболее выигрышными являются составы А-5 и А-10.

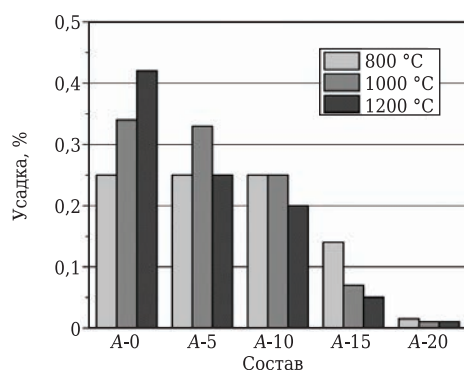


Рис. 6. Усадка образцов бетона в зависимости от количества ЦС в составе

Исследования показали, что по сравнению с образцом А-0, усадка которого увеличивается по мере роста температуры обжига, повышение количества ЦС пропорционально количеству в составе бетона снижает усадку образцов после обжига при 800, 1000 и 1200 °C (рис. 6). В образце А-15 после обжига при 1000 и 1200 °C усадка снижается до 0,6 и 0,4 %, а в А-20 до 0,1 %. Таким образом, после обжига при 1200 °C добавка 5 и 10 % ЦС снижает усадку на 40 и 52 %, а добавка 15 и 20 % ЦС практически компенсирует усадочные процессы. То, что в составе ЦС доминирует минерал муллит, также имеет позитивное влияние на прочность и усадку образцов [19]. Наряду с низкой плотностью и усадкой образцы с ЦС демонстрируют достаточно высокие значения предела прочности при сжатии.

Результаты исследований скорости УЗИ в образцах после твердения, сушки и обжига показывают, что увеличение количества ЦС (за исключением состава с 5 % ЦС) способствует значительному снижению значений скорости УЗИ — до 25 % по сравнению с контрольным образцом. Возможно, физические свойства (развитая поверхность, наличие пор на поверхности) самих ЦС влияют на скорость УЗИ в образцах (рис. 7). Следует отметить, что результаты ис-

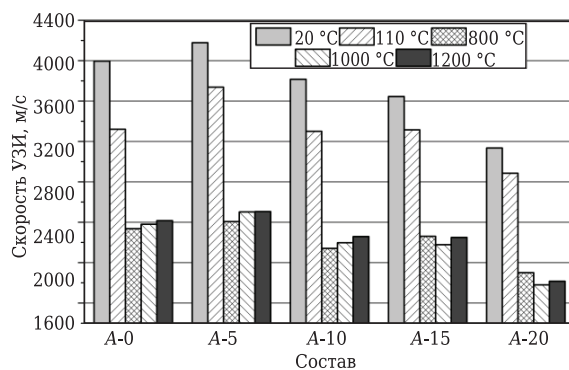


Рис. 7. Скорость УЗИ в образцах бетона в зависимости от количества ЦС в составе

следования скорости УЗИ хорошо коррелируют с данными по плотности, прочности и усадке образцов бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что водная суспензия ЦС обладает кислотным pH, поэтому в цементных суспензиях увеличение добавки ЦС способствует снижению темпов роста ЭП и pH и торможению гидратации цемента. По сравнению с контрольным образцом увеличение количества ЦС в составе до 20 % продлевает время экзотермического эффекта от 19,8 до 81 %. Содержание 5 и 10 % ЦС не снижает температуру экзотермического эффекта образцов, а 15 и 20 % ЦС снижает ее на 6,75 и 17,7 %.

2. Увеличение количества ЦС в составе (до 20 %) снижает плотность образцов в процессе термообработки. По сравнению с контрольным образцом после обжига при 1200 °C плотность снижается на 40 %, а прочность на 60 %. Полученные пористые структуры образцов с 15 и 20 % ЦС хорошо релаксируют напряжения, возникающие при обжиге, и практически компенсируют усадочные процессы. По параметрам соотношения прочности и плотности образцов содержание ценосфер 5–10 % в составе является оптимальным.

Библиографический список

1. **Raask, E.** Mineral impurities in coal combustion: behavior, problems, and remedial measures / E. Raask. — Springer, 1985. — P. 484.
2. **Fisher, G. L.** Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres / G. L. Fisher, D. P. Chang, M. Brummer // Science. — 1976. — Vol. 192, № 4239. — P. 553–555.
3. **Зырянов, В. В.** Зола уноса. Техногенное сырье / В. В. Зырянов, Д. В. Зырянов. — М.: Маска, 2009. — 320 с.
4. **Sear, L. K.** The properties and use of coal fly ash / L. K. Sear. — London: Thomas Telford Ltd., 2001. — 220 p.
5. **Drozdzhin, V. S.** Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations / V. S. Drozdzhin, I. V. Piculin, M. D. Kuvaev // World of Coal Ash Conference. — 2005. — P. 113, 114.
6. **Jozic, D.** The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions / D. Jozic, J. Zelic // Ceram. Silik. — 2006. — Vol. 50, № 2. — P. 98–105.
7. **Barbare, N.** Uptake and loss of water in a cenosphere — concrete composite material / N. Barbare, A. Shukla, A. Bose // Cement and Concrete Research. — 2003. — Vol. 33. — P. 1681–1686.
8. **Bickley, J. A.** Some characteristics of highstrength structural concrete: Part 2 / J. A. Bickley, J. Ryell, C. Rogers [et al.] // Canadian Journal of Civil Engineering. — 1994. — Vol. 21, № 6. — P. 1084–1087.
9. **Tiwari, V.** Acoustic properties of cenosphere reinforced cement and asphalt concrete / V. Tiwari, A. Shukla, A. Bose // Appl. Acoustics. — 2004. — Vol. 65, № 3. — P. 263–275.

10. **Vereshchagina, T. A.** One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell / T. A. Vereshchagina, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. — 2013. — Vol. 169. — P. 207–211.
11. **Саградян, А. А.** Изучение фазового состава новообразований в системе зольные микросферы — цементная матрица / А. А. Саградян, Г. А. Зимакова // Вестник Тюменского государственного университета. — 2012. — № 5. — С. 102–106.
12. **Fenelonov, V. B.** The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants / V. B. Fenelonov, M. S. Mel'gunov, V. N. Parmon // KONA Powder and Particle Journal. — 2010. — Vol. 28. — P. 189–208.
13. **Wang, C.** Effect of fly ash cenospheres on the microstructure and properties of silica-based composites / C. Wang, J. Liu, H. Du [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 4395–4400.
14. **Ozcivici, E.** Fabrication and characterization of ceramic foams based on silicon carbide matrix and hollow aluminosilicate spheres / E. Ozcivici, R. P. Singh // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 12. — P. 3338–3345.
15. **Arizmendi-Morquecho, A.** High temperature thermal barrier coatings from recycled fly ash cenospheres / A. Arizmendi-Morquecho, A. Chávez-Valdez, J. Alvarez-Quintana // Appl. Therm. Eng. — 2012. — Vol. 48. — P. 117–121.
16. **Anshits, A. G.** Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres / A. G. Anshits, N. N. Anshits, A. A. Deribas [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2005. — Vol. 41, № 5. — P. 591–598.
17. Alcoa calcium aluminate cement test methods brochure. Revision 5. Frankfurt : Available through Alcoa Industrial Chemicals, 1999. — 16 p.
18. **Okino, E. Y.** Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood / E. Y. Okino, M. R. Souza, M. D. E. Santana [et al.] // Cem. Concr. Compos. — 2004. — Vol. 26, № 6. — P. 729–734.
19. **Koc, S.** Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite / S. Koc, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2001. — Vol. 103, № 3. — P. 791–796. ■

Получено 06.11.17

© И. Пундиене, И. Пранцкевичене, М. Клизис,
А. Кайрите, Г. Гирскас, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

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

Санкт-Петербург, 8–9 ноября 2018 г.

Тематика конференции:

- ▶ современные разработки в области огнеупоров
- ▶ стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров
- ▶ метрологическое обеспечение производства и деятельности лабораторий, а также другие вопросы по этой тематике
- ▶ обеспечение повышения квалификации специалистов
- ▶ технологическое и лабораторное оборудование
- ▶ проблемы производства огнеупоров и оценка качества огнеупоров у потребителей и производителей

В конференции примут участие:

- директор Департамента распространения информационной продукции и услуг ФГУП «Стандартинформ» Е. К. Кузина с докладом «Политика распространения стандартов»
- представитель ФСА «Росаккредитация» Е. А. Быкова с докладом «Современные требования при аккредитации лаборатории. Обзор последних нормативных актов»

Сведения об Ассоциации можно получить на сайте www.ogneupor-spb.ru,
по телефону (812) 310-42-00 или e-mail: refinfo@mail.ru

УДК 666.762.11-492.3-127

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 9. Физико-технические свойства пористых корундовых гранул и засыпок на их основе*

Приведены результаты исследований прочностных характеристик как отдельных фракций, так и смесей на их основе. Установлено, что для снижения теплопроводности засыпки следует уменьшать диаметр гранул либо создавать более плотные полидисперсные композиции. Введение в состав шихты корундового наполнителя крупностью 60 мкм повышает термостойкость гранул.

Ключевые слова: корундовые гранулы, засыпная теплоизоляция, глиноземополистирольная масса, коэффициент формы гранул, межзерновая пустотность, упаковка гранул.

Формирование основных свойств пористых гранул происходит последовательно на отдельных стадиях их производства. Конечные свойства готового продукта определяются как свойствами исходных сырьевых материалов, так и технологическими параметрами их переработки. Основные показатели свойств корундовых гранул приведены в табл. 1.

Грануляция глиноземополистирольных смесей обеспечивает получение как крупного пористого заполнителя фракций 5–10, 10–20 и 20–40 мм, так и пористого песка с зернами размерами 2,5–5,0 мм, причем содержание каждой фракции может колебаться в пределах от 0 до 80–100 %. Вместе с тем характер структуры и свойства засыпной теплоизоляции определяются также геометрией ее гранул. Наиболее плотная и прочная упаковка зерен заполнителя получается из материала сферической формы. Для фракций мельче 5, 10–20 и 20–40 мм коэффициент формы гранул составляет соответственно 1,1–1,2, 1,06–1,08 и 1,15–1,17, т. е. форма гранул близка к сферической.

Важнейшими характеристиками корундовых гранул являются размер и форма пор, которые при применении выгорающих добавок определяются

Таблица 1. Основные показатели физико-технических свойств легковесных корундовых гранул, полученных по предлагаемой технологии

Показатели	Гранулы	
	пористые	керамзитовые
Гранулометрический состав, мм	2,5–40,0	
Насыпная плотность, кг/м ³	600–1200	
Пористость, %	66,0–52,0	
Водопоглощение, %	25,0–50,0	13,0–27,0
Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	1,5–6,7	1,7–7,0
Теплопроводность, Вт/(м·°C)	0,28–0,44	
Термостойкость (1300 °C – вода), воздушные тепло-смены	12–34	
Дополнительная усадка при 1650 °C, %	0,3–0,4	

в основном размером и конфигурацией их зерен. Использование в качестве порообразователя вспененного полистирола мелких фракций позволило получить материал с равномерно распределенными порами сферической формы диаметром 0,6–0,8 мм. Для полых гранул характерно присутствие одной центральной полости сферической формы диаметром от 3 до 16 мм. Результаты исследований пористости и связанного с ней водопоглощения гранул в зависимости от их средней плотности приведены в табл. 2.

Исследовали прочностные характеристики как отдельных фракций пористых гранул, так и смесей на их основе. Для изучения зависимости прочности при сжатии в цилиндре монофракционированного пористого заполнителя от насыпной плотности и температуры обжига использовали образцы, сформованные из смесей с различным содержанием пенополистирола, высушенные при 120 °C и обо-

*1 Окончание. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г., часть 3 — в № 9 за 2017 г., часть 4 — в № 11 за 2017 г., часть 5 — в № 1 за 2018 г., часть 6 — в № 3 за 2018 г., часть 7 — в № 5 за 2018 г., часть 8 — в № 7 за 2018 г.



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

Таблица 2. Пористость и водопоглощение корундовых гранул в зависимости от средней плотности

Плотность, г/см ³		Пористость, %			Водопоглощение, %, гранул	
насыпная	средняя	истинная	открытая		пористых	керамзитовых
			пористых гранул	керамзитовых гранул		
600	1220	66	63	35	51	28
800	1410	62	58	29	41	21
1000	1620	55	50	22	31	13
1200	1840	52	48	17	26	9

жженные при 1550, 1650 и 1730 °С с выдержкой при максимальной температуре 4 ч. Результаты испытаний представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, предел прочности при сжатии корундовых гранул тем больше, чем выше температура их обжига. На рис. 1 показана зависимость предела прочности при сжатии корундовых гранул от их насыпной плотности.

Прочностные характеристики смеси корундовых гранул будут зависеть не только от прочности единичных гранул, но и от плотности упаковки занимаемого ими объема. Влияние плотности засыпки на ее свойства изучали на примере смесей фракций 5–10 и 10–20 мм из пористых керамзитовых гранул. Результаты исследований показаны на рис. 2. Анализ данных показал, что для получения достаточно плотной и прочной упаковки гранул фракций 5–10 и 10–20 мм наиболее предпочтительно соотношение 1:1.

Основными факторами, воздействующими на эффективность засыпной теплоизоляции, являются гранулометрический состав, средняя плотность, степень уплотнения зернистого материала и температура испытаний. Для исследований использовали корундовые гранулы на основе электрокорунда с гранулометрией в диапазоне 3–20 мм и разной насыпной плотностью, а также смесь фракций 5–10 и 10–20 мм. Как видно из рис. 3, эффективная теплопроводность корундовых засыпок существенно зависит от гранулометрии исходных материалов. При низких температурах теплопроводность исследуемых систем мало отличается друг от друга и находится в пределах 0,22–0,26 Вт/(м·°С). Выше 300 °С характер температурной зависимости эффективной теплопроводности корундовых засыпок определяется в основном межзерновой пустотностью засыпки, тесно связанной с ее гранулометрией. Перенос теплоты при разных температурах осуществляется главным образом посредством лучистого теплообмена, доля которого с увеличением крупности гранул, а следовательно, и межзерновой пустотности возрастает. Зависимость теплопроводности от температуры становится близкой к экспоненциальной. Следовательно, для снижения теплопроводности засыпки следует уменьшать размер межзерновых пустот за счет снижения диаметра гранул либо создавать более плотные полидисперсные композиции.

Для этой цели была исследована смесь корундовых гранул фракций 5–10 и 10–20 мм с насыпной плотностью 1000 кг/м³, взятых в равных соотношениях. Межзерновая пустотность такой смеси по

Таблица 3. Зависимость прочности корундового заполнителя от насыпной плотности и температуры обжига

Насыпная плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа, образцов, обожженных при температуре, °С		
	1550	1650	1730
600	15	21	27
700	23	34	41
800	32	40	54
900	41	56	66
1000	54	65	77
1100	65	76	82
1200	72	78	85

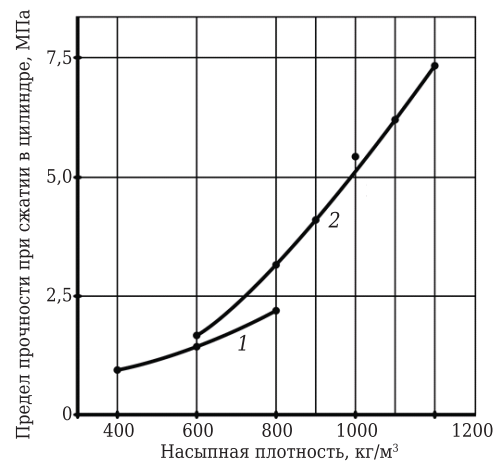


Рис. 1. Влияние насыпной плотности корундовых гранул на их прочность: 1 — гранулы на основе технического глинозема (полые); 2 — гранулы из смеси корунда и технического глинозема в соотношении 70:30. Температура обжига 1550 °С, выдержка при максимальной температуре 4 ч

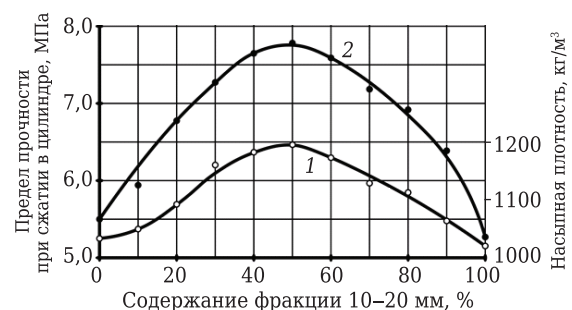


Рис. 2. Зависимости насыпной плотности (1) и предела прочности при сжатии (2) смеси фракций 5–10 и 10–20 мм от количества фракции 10–20 мм. Состав смеси, мас. %: электрокорунд 23,1, технический глинозем 9,9, пенополистирол 67,0

сравнению с пустотностью исходных компонентов уменьшилась на 12 %. Как видно на рис. 3, теплопроводность этой системы ниже 200 °С выше, чем у исходных компонентов, что закономерно, так как уменьшилась пустотность. Но в диапазоне 200–1000 °С

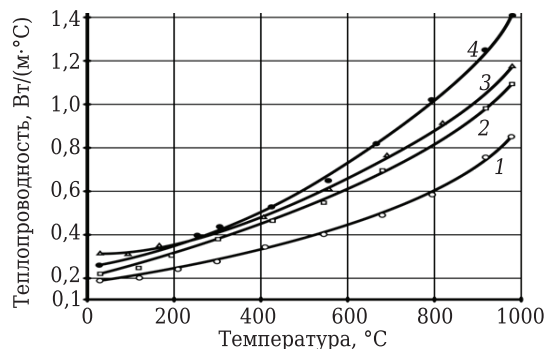


Рис. 3. Зависимость теплопроводности корундового заполнителя от температуры при разных крупности гранул и межзерновой пустотности: 1 — фракция 3–5 мм; 2 — 5–10 мм; 3 — 10–20 мм, межзерновая пустотность 37,0 %; 4 — смесь фракций 5–10 и 10–20 мм в соотношении 1:1, межзерновая пустотность 25,0 %. Насыпная плотность гранул 1000 кг/м³

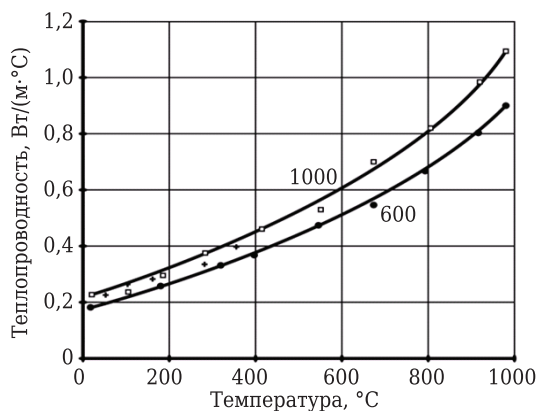


Рис. 4. Зависимость теплопроводности корундового заполнителя от температуры при различной насыпной плотности гранул фракции 5–10 мм. Цифры на кривых — насыпная плотность гранул, кг/м³

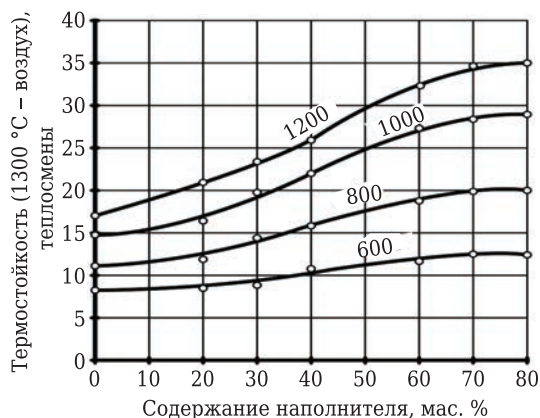


Рис. 5. Зависимость термостойкости поризованных корундовых гранул от содержания корундового наполнителя при различной насыпной плотности материала (указана на кривых, кг/м³). Температура обжига гранул 1550 °С, выдержка при максимальной температуре 4 ч

она становится меньше, чем у фракции 10–20 мм, и больше, чем у фракции 5–10 мм. Это объясняется тем, что, по-видимому, размер пор у рассматриваемой системы меньше, чем у фракции 10–20 мм, но больше, чем у фракции 5–10 мм, что полностью компенсирует влияние пустотности. Влияние насыпной плотности корундовых гранул, а следовательно, и их плотности зерен на теплопроводность при разных температурах показано на рис. 4. Установлено, что снижение насыпной плотности гранул от 1000 до 600 кг/м³ при прочих равных условиях способствует уменьшению теплопроводности на 10–15 %.

Термостойкость корундовых гранул определяли по следующей методике. Из средней пробы заполнителя отбирали 30 целых гранул размерами 10–20 мм, не имеющих сколов и трещин. Предварительно высушенные при 110 °С и взвешенные с точностью до 0,01 г образцы помещали в муфельную печь, разогретую до 1300 °С, и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. Колебания температуры в процессе выдержки образцов не превышали 5,0 °С. После нагревания гранулы вынимали из печи, подвергали резкому охлаждению струей воздуха от вентилятора. Каждый нагрев с последующим охлаждением составлял одну теплосмену. После каждой теплосмены остывшие образцы осматривали, отмечали появление трещин и потери массы. Нагревание и охлаждение образцов повторяли до тех пор, пока их потеря массы не составила 20 %.

Исследовали влияние содержания электрокорунда и средней плотности гранул на их термостойкость. Результаты испытаний показаны на рис. 5. Введение в состав шихты корундового наполнителя крупностью 60 мкм повышает термостойкость гранул. Увеличение содержания крупных фракций способствует образованию вокруг зерен корунда локальной разрядки термических напряжений за счет увеличения подвижности структурных компонентов материала. При небольшом содержании наполнителя (до 25–30 %) изменение термостойкости не столь значительно, так как термические трещины имеют большую свободу распространения в материале. С уменьшением средней плотности образцов их термостойкость снижается, хотя поры и являются концентратом напряжений, но рост пористости уменьшает прочность образцов, оказывая решающее влияние на падение их термостойкости. Полые сферы обладают пониженными значениями прочности и термостойкости.

Опытные партии пористых корундовых гранул использовали для засыпной теплоизоляции металла в сталеразливочных ковшах на электрометаллургическом заводе «Электросталь», для слоя катализатора в топке газозвездного калорифера для отопления газораспределительных пунктов, для засыпной теплоизоляции опытной модели пароводяного кипящего реактора. ■

Получено 02.03.17
© В. Н. Соков, 2018 г.

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, **М. Н. Кормилицин**¹

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

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

УДК 621.921.33-492.2.001.5

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОДВИЖНОСТИ И УПЛОТНЯЕМОСТИ ШЛИФПОРОШКОВ F240 РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Определены свойства шлифзерна и шлифпорошков белого электрокорунда различной зернистости разных производителей. Определяли распределение частиц порошков по размерам, а также реологические свойства статическим методом: насыпную плотность и плотность после утряски, время истечения из воронки, угол естественного откоса, критерии текучести, уплотняемости, степень утряски (показатели подвижности и уплотняемости порошков), некоторые динамические характеристики с использованием прибора Revolution. С помощью растровой электронной микроскопии изучены особенности морфологии порошков. По результатам проведенной работы выполнен сравнительный анализ порошков и сделаны выводы.

Ключевые слова: шлифпорошок, подвижность, уплотняемость, слеживаемость, текучесть, распределение частиц по размерам, реологические свойства, энергия лавины.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших условий обеспечения стабильности качества керамических изделий является воспроизводимость характеристик сырьевых материалов. Шлифзерно и шлифпорошки белого электрокорунда различной зернистости широко применяют в качестве сырья для производства керамики. В России на сегодняшний день существует несколько производителей этих порошков [1, 2]. Цель данной работы — определение и сравнение свойств двух шлифпорошков зернистости по FEPA F240, соответствующей ориентировочно марке M50 по ГОСТ 3647 разных производителей. Определяли такие показатели подвижности и уплотняемости порошков, как насыпная плотность и плотности после утряски, время истечения из воронки, угол естественного откоса, некоторые динамические характеристики, подробнее описанные ниже, и такой структурный показатель, как распределение частиц по размерам.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для проведения исследований использовали шлифпорошки зернистости F240 разных произ-

водителей, обозначенные как образцы № 1 и 2. Пробы отбирали в соответствии с ГОСТ 25389 [3], подготовку образцов проводили в соответствии с ГОСТ 25389 [4], взвешивание — с помощью весов по ГОСТ 24104–2001 [5], насыпную плотность порошков (ρ_1 , г/см³) определяли согласно ГОСТ 27801 с помощью металлической воронки с отверстием диаметром 5 мм, плотность порошка после утряски — согласно [7] методом утряски в металлическом стакане объемом 28 см³ с помощью постукивания по резиновому коврику [7], угол естественного откоса — по ГОСТ 27802 [8], распределение частиц порошков по размерам — методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22. Микрофотографии частиц порошков получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Versa 3D LowVac.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ОБРАЗЦОВ № 1 И 2

Интегральное и дифференциальное распределение частиц в образцах № 1 и 2 показано на рис. 1. Видно, что образцы порошков сильно отличаются друг от друга, причем для образца № 2 характерно бимодальное распределение частиц по размерам. Средний размер частиц образца № 1 составляет 53,2 мкм, образца № 2 35,3 мкм, т. е. в обоих случаях величина среднего размера частиц лежит далеко от установленного стандартом для зернистости F240 значения среднего размера ($44,5 \pm 2,0$) мкм.



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

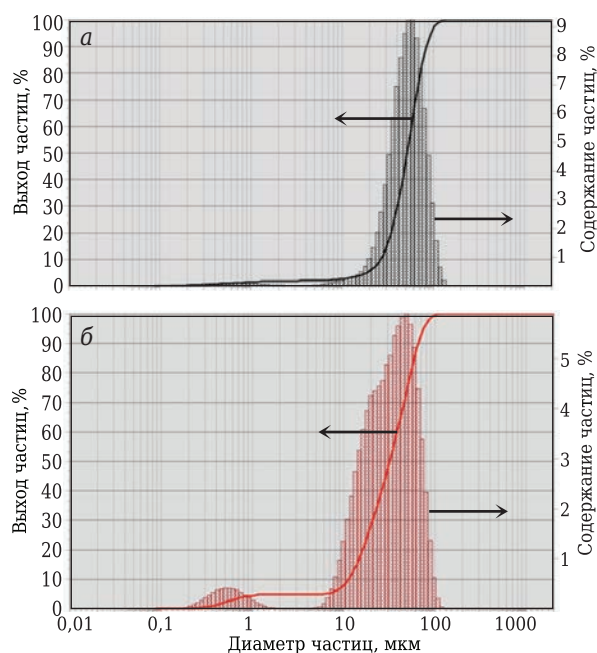


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная диаграммы распределения частиц по размерам образцов № 1 (а) и 2 (б): а — модальный диаметр 57,64 мкм, размах $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ — 1,11 D [4,3] 53,2 мкм, удельная поверхность $3910 \text{ см}^2/\text{см}^3$; б — модальный диаметр 47,44 мкм, размах $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ — 1,71 D [4, 3] 35,3 мкм, удельная поверхность $8416 \text{ см}^2/\text{см}^3$

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ № 1 И 2 (СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД)

Перед определением показателей подвижности и уплотняемости порошковые образцы сушили в сушильном шкафу в течение 2 ч до постоянной массы. Определяли следующие показатели [9]:

– критерий текучести K — отношение насыпной плотности ρ_1 к плотности после утряски ρ_2 : $K = \rho_1/\rho_2$. Значение K не может превышать 1, а при $K = 1$ ρ_1 и ρ_2 одинаковы. Чем выше показатель K , тем плотнее укладываются частицы порошка при засыпке в емкость под действием силы тяжести благодаря хорошей текучести;

– критерий структурной уплотняемости δ — разница значений ρ_2 и ρ_1 , определяет способность частиц порошка размещаться наиболее компактно в положении устойчивого равновесия относительно друг друга в ограниченном объеме. Величина δ выражает прирост массы на единицу объема в результате утряски. Чем меньше δ , тем выше уплотняемость порошка. Идеальный случай структурной уплотняемости соответствует $\delta = 0$, когда после утряски свободно насыпанного порошка прироста его плотности не наблюдается, т. е. $\rho_2 = \rho_1$;

– степень утряски $S = \delta / \rho_1 \cdot 100 \%$ также описывает структурную уплотняемость порошка. Она является относительной характеристикой, поэтому тенденции изменения показателей δ и S могут не совпадать.

Не вдаваясь в тонкости технологии получения узкофракционированных порошков электрокорунда, которая в настоящее время является коммерческой тайной каждого конкретного предприятия, перед рассмотрением полученных результатов исследования порошков следует отметить, что узкофракционированные порошки электрокорунда марки F240, полученные от разных производителей и исследуемые в настоящей статье, получали измельчением в разных мельницах и выделение необходимых фракций проводили на разных сепарирующих устройствах.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы. Для обоих образцов порошка характерна хорошая уплотняемость в результате утряски; у образца № 1 насыпная плотность возрастает на 27 %, № 2 — на 26 %. Угол естественного откоса больше у образца № 1, чем у образца № 2, на 3 град (табл. 1). Этот результат может быть объяснен различием в форме частиц двух порошков (рис. 2). Причиной этого явления может быть то, что, как отмечалось ранее, предприятия для помола порошков используют раз-

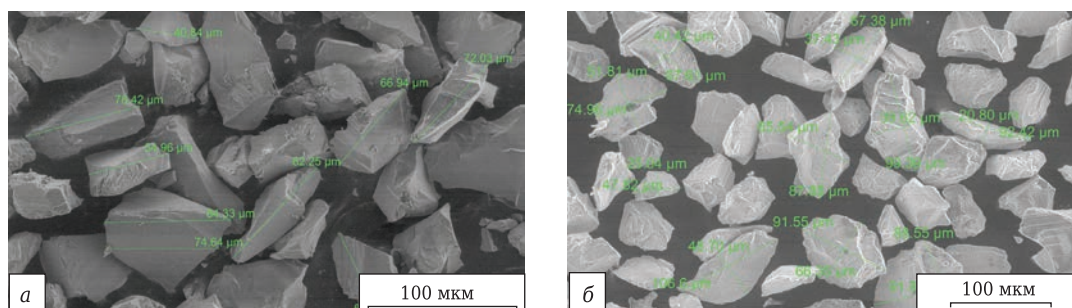


Рис. 2. Микроструктура порошка образцов № 1 (а) и 2 (б)

Таблица 1. Реологические свойства порошков F240

Образец	$\rho_1, \text{ г/см}^3$	$\rho_2, \text{ г/см}^3$	Время истечения порошка из воронки, с	K	$\delta, \text{ г/см}^3$	$S, \%$	Угол естественного откоса α , град
№ 1	1,61	2,05	11	0,78	0,44	27	45
№ 2	1,73	2,18	9	0,79	0,45	26	42

личные типы мельниц. Время истечения порошка из стальной воронки (диаметр отверстия 5 мм) образца № 1 на 22 % меньше, чем у образца № 2, что, на наш взгляд, связано как с разной формой частиц, так и с тем, что в образце порошка № 1 содержится меньшее количество тонкодисперсной составляющей. Вопрос влияния состава и количества тонкодисперсной составляющей порошка на скорость его истечения исследуется авторами в настоящее время, и в ближайшем будущем результаты этой работы будут опубликованы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ № 1 И 2 НА ПРИБОРЕ Revolution

Реологические свойства порошков можно измерять не только статическим методом, но и динамическим. На сегодняшний день существует несколько приборов для динамических измерений. Использование автоматизированного прибора позволяет снизить погрешность измерений по сравнению со статическими методами, предусматривающими визуальное снятие показаний.

Принцип действия реометра порошков Revolution заключается во вращении барабана с порошком с определенной скоростью. Это позволяет измерить свойства течения порошка от времени. Порошок пересыпается внутри барабана с прозрачными торцами, сквозь которые он просвечивается мощной лампой. Цифровая камера с заданной частотой передает изображения для анализа в электронный измерительный блок. Прибор показывает не только угол откоса, плотность после свободной засыпки и после утряски и т. д., но и энергию порошка до и после схода лавины, а также энергию покоя. Лавиной называют в данном случае порцию порошка, которая обрушивается с верхней части засыпки внутри вращающегося горизонтального барабана. Такие характеристики нужны для того, чтобы понять, сколько необходимо приложить энергии, например в виде вибрации, чтобы порошок вернуть в исходное текучее состояние после слеживания. Эти исследования используют, чтобы проверить стабильность порошка под воздействием различных факторов (температура,

давление, влажность). Прибор автоматически производит 150 измерений, что позволяет накопить статистически достоверный результат за значительно более короткое время, чем это принципиально возможно при измерении статическим методом. При измерении показателей подвижности порошков задавали частоту вращения барабана (0,3 об/мин) и время работы (60 с).

Суммарный спектр лавины показывает сравнение текучести порошков: чем ниже энергия лавины и время, тем лучше порошок течет. Средняя энергия лавины — это энергия, высвободившаяся при сходе лавины порошка. Она рассчитывается вычитанием энергии порошка после схода лавины (энергия покоя) из энергии порошка до схода лавины (энергия схода). Средний угол схода лавин рассчитывается на основе статистики 150 лавин, программа набирает статистику максимальных углов схода лавин при максимальной энергии и рассчитывает средний угол схода лавин. Показатели подвижности образцов № 1 и 2, определенные на приборе Revolution, представлены в табл. 2.

Применение динамического метода измерения реологических свойств порошков с разным содержанием связующего, различной влажностью, по различным режимам грануляции и т. п. позволяет сравнивать вклад технологических факторов как в уровень рабочих свойств порошков, так и в стабильность этих свойств, что весьма важно как при разработке новых технологий, так и в условиях серийного производства.

Энергия лавины (Avalanche Energy) образца № 1 выше энергии образца № 2 на 8 %; это касается также и максимальной энергии (Break Energy) порошка перед сходом лавины, а вот энергия покоя (Rest Energy) практически идентична 86 мДж, что связано с одинаковым объемом образца в барабане. Максимальный угол перед сходом лавины у образца № 1 составляет 44,5 град, у образца № 2 41,8 град; разница составляет 6 %, что свидетельствует о том, что образец № 1 имеет более шероховатую поверхность и высокий коэффициент трения между частицами. Угол порошка после схода лавины у образцов № 1 и 2 также различается на 9 %. Динамическая плотность, как и при статическом методе измерений, выше у образца № 2 и составляет 1,73 г/см³.

Таблица 2. Показатели подвижности образцов № 1 и 2

Показатель	№ 1	№ 2
Энергия лавины — энергия, высвободившаяся при сходе лавины порошка, мДж	2,7	2,5
Максимальная энергия порошка перед сходом лавины, мДж	8,8	8,1
Энергия покоя, мДж	86,4	86,8
Максимальный угол перед сходом лавины, град	44,5	41,8
Угол порошка после схода лавины, град	39,8	37,5
Дельта угла — это разница между углом лавины и углом покоя, град	4,7	4,3
Динамическая плотность порошка, г/см ³	1,67	1,73
Часть поверхности порошка, свидетельствующая о шероховатости	1,75	1,47

АНАЛИЗ СЛЕЖИВАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ № 1 И 2 НА ПРИБОРЕ Revolution

В анализе упаковки изучается способность порошка упаковываться или осаждаться после воздействия вибрационной энергии при транспортировке и хранении. Метод анализа слеживаемости имеет три стадии: подготовку, вибрацию и анализ.

Подготовка: установка вращает барабан с частотой 5 об/мин в течение 30 с для полного насыщения порошка воздухом. Камера определяет

объем порошка после подготовки и рассчитывает плотность.

Вибрация: установка вибрирует барабан с частотой 50 Гц и амплитудой 850 мкм в течение 60 с. Камера определяет объем в барабане после вибрации и рассчитывает плотность порошка.

Анализ: происходит сбор информации в ходе вращения барабана с частотой 5 об/мин до тех пор, пока не разрушится упакованное состояние или не сойдет лавина. В конце программа рассчитывает объем во время вибрации и после анализа и выдает разницу объема в процентах. Результаты этого эксперимента представлены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства порошков F240 после слеживания

Показатель	№ 1	№ 2
Объем после подготовки, см ³	147,8	144,9
Объем после вибрации, см ³	136,4	132,0
Изменение объема после вибрации, %	-7,68	-8,86
Восстановление объема после утряски, %	99,95	100,88
Увеличение плотности после вибрации, %	8,33	9,73
Относительное восстановление плотности после разбивания уплотнения, %	100,05	99,13
Плотность при свободной засыпке, г/см ³	1,68	1,75
Плотность после подготовки 5 об/мин, г/см ³	1,69	1,73
Плотность после вибрации, г/см ³	1,83	1,90

Плотность образцов при свободной засыпке различается на 4 %: у образца № 1 она составляет 1,68 г/см³, у образца № 2 1,75 г/см³. Плотность после подготовки (5 об/мин) незначительно разнится (чуть больше 2 %), а плотность после вибрации различается на 4 %, у образца № 1 она составляет 1,83 г/см³, у образца № 2 1,90 г/см³.

Библиографический список

1. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров : справочник ; под общ. ред. И. Д. Кашеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 663 с.
2. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
3. **ГОСТ 25389–93.** Глинозем. Отбор и подготовка проб. — М. : Изд-во стандартов, 1993.
4. **ГОСТ 25389–93.** Глинозем. Метод подготовки проб к испытанию. — М. : Изд-во стандартов, 1993.
5. **ГОСТ 24104–2001.** Весы лабораторные. Общие технические требования. — М. : Изд-во стандартов, 2001.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты реологических свойств образцов № 1 и 2, полученные статическим методом: плотность при свободной засыпке образца № 1 на 9 % выше, чем у образца № 2, плотность после утряски также различается на 9 %, угол естественного откоса — на 22 %, время истечения у образца № 2 на 19 % меньше, чем у образца № 1.

Реологические свойства образцов № 1 и 2, полученные динамическим методом, также отличаются друг от друга: динамическая плотность на 4 %, максимальный угол перед сходом лавины на 6 %, угол после схода лавины на 5 %, плотность после вибрации на 4 %, энергия лавины на 8 %, максимальная энергия на 8 %.

Исследования показали, что для образца № 1 характерно более узкое распределение частиц по размерам; средний размер частиц составляет 57,6 мкм. Для образца № 2 характерно бимодальное распределение частиц по размерам с двумя максимумами: от 0,2 до 1,2 мкм и от 8 до 100 мкм; средний размер частиц 35,3 мкм. Т. е. в обоих случаях величина среднего размера частиц лежит далеко от установленного стандартом для зернистости F240 значения среднего размера (44,5±2,0) мкм.

На основании полученных результатов можно заключить, что изученные шлифпорошки зернистости F240 разных производителей заметно отличаются друг от друга по показателям подвижности и уплотняемости, а по такому показателю, как средний размер частиц, оба образца не соответствуют стандарту.

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.

6. **ГОСТ 27801–93.** Глинозем. Метод определения насыпной плотности. — М. : Изд-во стандартов, 1993.
7. **ГОСТ 25279–93 (ИСО 3953–85).** Порошки металлические. Определение плотности после утряски. — М. : Изд-во стандартов, 1993.
8. **ГОСТ 27802–93.** Глинозем. Метод определения угла естественного откоса. — М. : Изд-во стандартов, 1993.
9. **Буланов, В. Я.** Диагностика металлических порошков / В. Я. Буланов, Л. И. Кватер, Т. В. Долгалъ [и др.]. — М. : Наука, 1983. — 278 с. ■

Получено 09.02.18

© В. П. Тарасовский, А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, А. А. Васин, М. Н. Кормилицин, 2018 г.

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

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

УДК 666.3.017:620.178.16

ВЫБОР КЕРАМИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ НА СТАДИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРОИЗВОДСТВА С УЧЕТОМ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В результате проведенных испытаний на стойкость разных керамических инструментов при точении сплава М-НП в широком диапазоне режимов резания выявлены их высокие эксплуатационные характеристики в областях применения М05–М20. Установленные закономерности систематизированы и введены в информационно-поисковую систему, позволяющую осуществить выбор керамических инструментов на стадии технологической подготовки производства с учетом их эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: керамические инструменты (КИ), надежность, критерий износа, внезапный отказ КИ, режим резания.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая сложность технических задач, решаемых динамично развивающимися предприятиями, определяет необходимость активного использования комплексных систем технологической подготовки производства (ТПП) [1]. Создание полного комплекта технологической документации и средств технологического оснащения для изготовления инновационных изделий с установленными технико-экономическими показателями в заданном объеме и сжатые сроки предполагает сокращение длительности цикла ТПП и минимизацию используемых ресурсов [2, 3]. Потому повышение эффективности одного из наиболее трудоемких этапов ТПП, заключающегося в выборе режущих инструментов и режимов резания, обеспечивающих требуемое качество изделий и время производственного цикла, является актуальной научно-технической задачей.

Решение этой задачи возможно на основе создания информационно-поисковой системы режущих инструментов с постоянно пополняемой базой данных [4]. В отношении традиционных режущих инструментов из быстрорежущей стали и твердого сплава эта система функционирует достаточно эффективно [5]. Что касается перспективных керамических инструментов

(КИ), существует ряд проблемных вопросов в функционировании этой системы, в основе которых лежит недостаточный объем информации по эксплуатационным характеристикам КИ в разных областях применения. Аспекты этой многогранной проблемы проанализированы в публикациях [6–26]. Основные выводы этих работ доказывают возможность многократного сокращения производственного цикла изготовления деталей из разных конструкционных материалов. Однако эффективность КИ изучена в недостаточной степени, что затрудняет их выбор на стадии ТПП с учетом их эксплуатационных характеристик.

В настоящей работе поставлена цель — исследовать эксплуатационные характеристики КИ при обработке жаропрочных сплавов для пополнения информационно-поисковой системы режущих инструментов, обеспечивающей повышение эффективности стадии ТПП.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполнены по методике, приведенной в статье [27]. Использовали следующие эксплуатационные характеристики КИ: число внезапных отказов (сколов) N , средние $T_{ср}$, минимальные $T_{мин}$ и максимальные $T_{макс}$ значения стойкости, диапазон изменения стойкости Δ ($\Delta = T_{макс} - T_{мин}$) в партии, стандартное отклонение σ_T и коэффициент вариации V_T стойкости. Эти эксплуатационные характеристики определяли по результатам испытаний на стойкость резцов с партией пластин в количестве 20 шт. из оксидно-карбидной ВК71 и ни-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

тридной РКС22 керамики (далее КИ ВОК71 и КИ РКС22 соответственно), аттестованных в соответствии с ГОСТ 25003. Дополнительно контролировали структуру керамики и морфологию рабочих поверхностей всех КИ с использованием эталонных образцов. Резцы имели следующую геометрию: передний угол $\gamma = -7^\circ$, задний угол $\alpha = 7^\circ$, углы в плане $\phi = \phi_1 = 45^\circ$.

Обрабатывали детали «пробка» из спеченного молибденового сплава М-НП, из которого изготавливают детали для эксплуатации в сложно нагруженных условиях при повышенных температурах [28–30]. Испытания на стойкость выполняли на токарном станке модели CU500MRD, оснащенной системой бесступенчатого регулирования оборотов шпинделя при режиме: $v = 50 \div 150$ м/мин, $S = 0,075 \div 0,600$ мм/об, $t = 0,25 \div 2,00$ мм.

В качестве критерия промежуточного износа приняли $h_{31} = 0,3$ мм, а в качестве критерия предельного износа $h_{32} = 0,5$ мм (при достижении или превышении которого испытания прекращали). По результатам испытаний строили поля семейства кривых время испытания τ — ширина фаски износа задней поверхности h_z , описывающие кинетику износа каждого КИ в испытываемой партии. Одновременно выявляли особенности износа КИ с привязкой к установленным критериям износа. Ширину фаски износа задней поверхности h_z измеряли на оптическом микроскопе Stereo Discovery V12, Zeiss, морфологию изношенных поверхностей исследовали на электронно-сканирующем микроскопе VEGA 3LMN, Tescan. Статистическую обработку результатов экспериментов проводили с применением программного комплекса Statistica v.10. В расчетах использовали данные испытаний 15 КИ из каждой партии; результаты испытаний КИ, имевших внезапный отказ (скол) при эксплуатации, не учитывали. В случае успешных испытаний более 15 КИ в партии из статистической обработки исключали худшие результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам испытаний на стойкость восьми партий КИ ВОК71 и РКС22 (по 20 шт. в каждой партии) при точении сплава М-НП при режиме

$v = 50, 80, 120$ и 150 м/мин при неизменных $S = 0,15$ мм/об и $t = 0,25$ мм построены поля семейства кривых $\tau - h_z$. В качестве примера на рис. 1 показаны поля семейства кривых $\tau - h_z$ для КИ ВОК71 и РКС22 при режиме $v = 120$ м/мин, $S = 0,15$ мм/об и $t = 0,25$ мм. Следует отметить, что при построении этих полей использовали результаты испытаний 15 КИ в каждой партии. Анализ построенных полей показал, что для разных КИ и режимов резания эти поля имеют внешнюю схожесть, что проявляется прежде всего в большей оторванности одной (правой) кривой (верхней границы поля) от основного числа кривых, которые расположены в его левой части. При этом поля семейства кривых $\tau - h_z$ для КИ РКС22 характеризуются несколько большей симметрией, чем для КИ ВОК71. Другим общим признаком этих полей является отсутствие выраженных участков приработки, нормального и катастрофического износа на кривых $\tau - h_z$, что свидетельствует о специфическом механизме износа этих КИ.

С использованием построенных полей семейства кривых $\tau - h_z$ для КИ ВОК71 и РКС22 определены значения $T_{\max}$, $T_{\min}$ и $T_{\text{ср}}$ этих КИ для установленных критериев износа h_{31} и h_{32} (табл. 1). Анализ табл. 1 показывает сильное влияние скорости резания на эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22. Установлено, что $T_{\max}$ при точении сплава М-НП при $v = 50$ м/мин для КИ ВОК71 составила 122 и 141 мин, а для КИ РКС22 117 и 138 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 80$ м/мин $T_{\max}$ для КИ ВОК71 составила 101 и 117 мин, а для КИ РКС22 84 и 118 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 120$ м/мин $T_{\max}$ для КИ ВОК71 составила 46 и 67 мин, а для КИ РКС22 22 и 53 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 150$ м/мин $T_{\max}$ для КИ ВОК71 составила 14,6 и 16,4 мин, а для КИ РКС22 9,8 и 13 мин при h_{31} и h_{32} соответственно.

Минимальная стойкость $T_{\min}$ при точении сплава М-НП при $v = 50$ м/мин для КИ ВОК71 составила 2,4 и 4 мин, а для КИ РКС22 2,3 и 4 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 80$ м/мин $T_{\min}$ для КИ ВОК71 составила 1,2 и 2 мин, а для КИ РКС22 1,4 и 2 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 120$

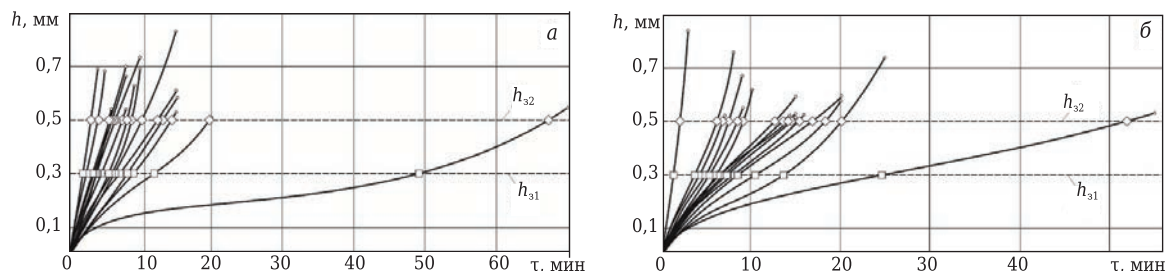


Рис. 1. Поля семейства кривых $\tau - h_z$ для КИ ВОК71 (а) и РКС22 (б) при точении сплава М-НП при режиме $v = 120$ м/мин, $S = 0,15$ мм/об, $t = 0,25$ мм

Таблица 1*

Номер КИ	$v = 50$ м/мин		$v = 80$ м/мин		$v = 120$ м/мин		$v = 150$ м/мин	
	h_{31}	h_{32}	h_{31}	h_{32}	h_{31}	h_{32}	h_{31}	h_{32}
1	121 / 28	141 / 38	14 / 1,6	22 / 2	10 / 9	19 / 17	2,2 / 3,3	3,8 / 6
2	67 / 12	92 / 21	70 / 13	101 / 30	3,5 / 22	5 / 53	1,6 / 4,9	2,5 / 7
3	90 / 117	108 / 138	5 / 84	8 / 118	9 / 4	14 / 15	1,8 / 1,6	3,4 / 3
4	122 / 17	133 / 33	31 / 3,3	38 / 6	46 / 7	67 / 13	2,7 / 6	4,5 / 9
5	21 / 23	33 / 27	8 / 12	12 / 25	3,5 / 13	4 / 21	3,9 / 5,1	5,6 / 7
6	3,2 / 15	4 / 36	101 / 38	117 / 54	5,2 / 5	6 / 11	14,6 / 8,1	16,4 / 11
7	3,3 / 91	8 / 120	2,2 / 19	4 / 29	5 / 4	7 / 8	5,8 / 4,2	7,6 / 8
8	3,5 / 5	6 / 11	6 / 7	12 / 25	9 / 6	14 / 11	1,7 / 9,8	2,2 / 13
9	3,8 / 13	7 / 19	16 / 21	26 / 34	8 / 6	11 / 10	1,5 / 8,1	2,1 / 12
10	12 / 3,8	15 / 6	3,5 / 12	4 / 21	2,5 / 5	3 / 7	2,4 / 5,2	3,4 / 9
11	9 / 14	12 / 26	9 / 4,5	14 / 7	9 / 6	15 / 9	0,4 / 5,1	1,5 / 8
12	18 / 3,7	29 / 7	43 / 22	49 / 31	7 / 7	8 / 14	1,3 / 6,7	2,2 / 8
13	4,5 / 3,4	9 / 6	1,2 / 1,4	2 / 3	5,7 / 4	7 / 7	0,6 / 6,4	1,4 / 12
14	2,4 / 2,3	4 / 4	3,3 / 13	4 / 22	5,5 / 7	9 / 16	2,4 / 7,8	4,2 / 11
15	16 / 26	23 / 41	6 / 3	13 / 8	8,4 / 1,4	11 / 2	1,3 / 4,2	1,8 / 7

* В таблице не показаны результаты для КИ, имевших внезапные отказы и показавших наихудшие результаты. В каждой ячейке приведены результаты испытаний для КИ ВОК71 и КИ РКС22 определенного номера в партии. В числителе — значения для КИ ВОК71, в знаменателе — для КИ РКС22.

м/мин $T_{\min}$ для КИ ВОК71 составила 2,5 и 3 мин, а для КИ РКС22 1,4 и 2 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 150$ м/мин $T_{\min}$ для КИ ВОК71 составила 0,4 и 1,4 мин, а для КИ РКС22 1,6 и 3 мин при h_{31} и h_{32} соответственно.

Установлено, что диапазон изменения стойкости Δ при точении сплава М-НП при $v = 50$ м/мин для КИ ВОК71 составил 119,6 и 137 мин, а для КИ РКС22 114,7 и 134 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 80$ м/мин Δ для КИ ВОК71 составил 99,8 и 115 мин, а для КИ РКС22 82,6 и 116 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 120$ м/мин Δ для КИ ВОК71 составил 41 и 64 мин, а для КИ РКС22 22 и 51 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 150$ м/мин Δ для КИ ВОК71 составил 14,2 и 15 мин, а для КИ РКС22 8,2 и 10 мин при h_{31} и h_{32} соответственно.

Средняя стойкость $T_{\text{ср}}$ при точении сплава М-НП при $v = 50$ м/мин $T_{\text{ср}}$ для КИ ВОК71 составила 33,1 и 41,6 мин, а для КИ РКС22 24,9 и 35,5 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 80$ м/мин $T_{\text{ср}}$ для КИ ВОК71 составила 21,3 и 28,4 мин, а для КИ РКС22 16,9 и 27,7 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 120$ м/мин $T_{\text{ср}}$ для КИ ВОК71 составила 9,2 и 13,3 мин, а для КИ РКС22 7,1 и 14,3 мин при h_{31} и h_{32} соответственно. При точении при $v = 150$ м/мин $T_{\text{ср}}$ для КИ ВОК71 составила 2,9 и 4,2 мин, а для КИ РКС22 5,8 и 8,7 мин при h_{31} и h_{32} соответственно.

С увеличением скорости резания при точе-

нии сплава М-НП распределение стойкости КИ ВОК71 и РКС22 в партии из 15 шт. несколько изменяется. Этот факт подтверждают гистограммы, показанные на рис. 2. Видно, что при точении сплава М-НП при $v = 50$ и 80 м/мин по одному КИ РКС22 имели экстремально высокие значения стойкости и по пять КИ — весьма низкие; при $v = 120$ м/мин — по одному КИ имели экстремально высокие и низкие значения стойкости, а при $v = 150$ м/мин — распределение стойкости в партии КИ стабилизируется и резкие отклонения от средней стойкости отсутствуют.

Для выявления влияния подачи при точении сплава М-НП на эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22 использовали также 8 партий инструментов, которые испытывали при режиме $S = 0,075, 0,15, 0,3$ и $0,6$ мм/об при неизменных $v = 120$ м/мин и $t = 0,25$ мм. Анализ экспериментальных данных, выполненный по описанному ранее алгоритму, показал более сложное влияние подачи на эксплуатационные характеристики КИ. Установлено, что КИ ВОК71

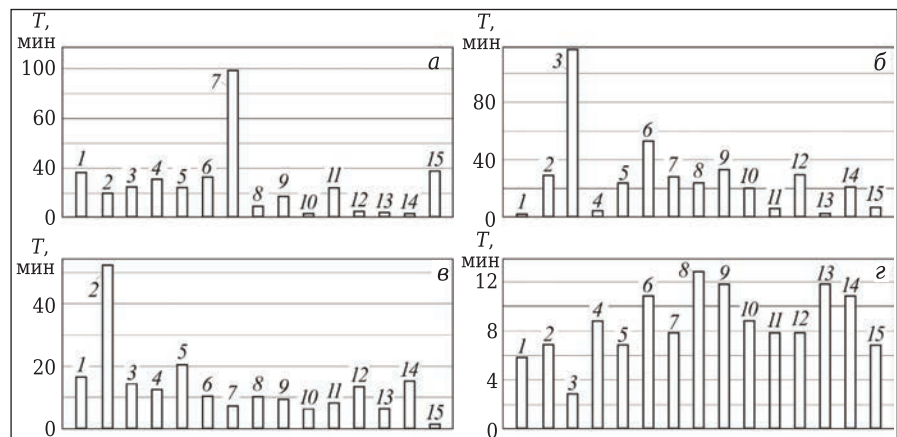


Рис. 2. Распределение стойкости КИ РКС22 в партии из 15 шт. при h_{32} при точении сплава М-НП при $v = 50$ (а), 80 (б), 120 (в) и 150 (г) м/мин ($S = 0,15$ мм/об и $t = 0,25$ мм)

имеют $T_{ср}$ при $S = 0,075$ мм/об на 25 % выше, чем у КИ РКС22. Однако с увеличением подачи при точении $T_{ср}$ этих инструментов заметно уменьшается, причем в большей степени для КИ ВОК71. По этой причине при $S = 0,3$ мм/об $T_{ср}$ для КИ ВОК71 и РКС22 сравниваются и при $S = 0,6$ мм/об $T_{ср}$ для КИ РКС22 на 12 % выше, чем для КИ ВОК71. Одновременно с этим при повышении S увеличивается разница в числе внезапных отказов КИ ВОК71 и РКС22; например, если при точении при режиме $S = 0,075$ мм/об, $v = 120$ м/мин и $t = 0,25$ мм не было зафиксировано сколов этих инструментов, то при режиме $S = 0,6$ мм/об, $v = 120$ м/мин и $t = 0,25$ мм КИ ВОК71 имели шесть внезапных отказов, а КИ РКС22 только три.

Скорость резания при точении сплава М-НП значительно меньше влияет на число внезапных отказов КИ ВОК71 и РКС22. Выявлено, что эти КИ в достаточно сложных условиях эксплуатации имеют минимальное число внезапных отказов, причем при точении с наибольшей скоростью резания внезапные отказы отсутствуют. В четырех партиях КИ ВОК71 зафиксированы четыре внезапных отказа (сколы) при эксплуатации, причем три отказа произошли до достижения h_{31} и один отказ до достижения h_{32} . В четырех партиях КИ РКС22 были зафиксированы два внезапных отказа на окончательном этапе эксплуатации (после достижения h_{31}) из-за «вскрытия» технологических дефектов в керамике, которые не удалось выявить при аттестации КИ. Проведенный анализ очагов разрушения на КИ показал, что в пяти случаях причиной внезапных отказов являлись дефекты керамики типа «неоднородность структуры». В качестве примера на рис. 3 показана структура керамики РКС22 на участке скола режущей пластины после 23 мин ее эксплуатации.

Эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22, в наибольшей степени характеризующие их надежность при точении сплава М-НП при v 50, 80, 120 и 150 м/мин, $S = 0,15$ мм/об

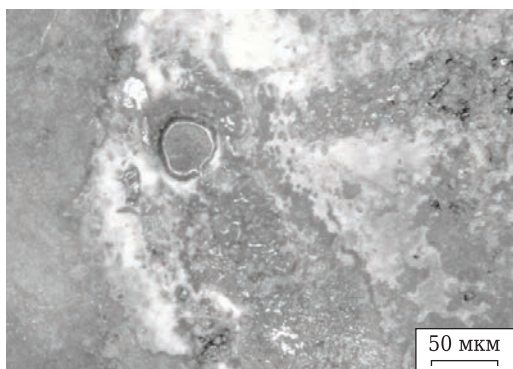


Рис. 3. Пример технологического дефекта в приповерхностном слое КИ РКС22, выявленного после внезапного отказа инструмента во время испытаний на стойкость при точении сплава М-НП

и $t = 0,25$ мм до установленных критериев затупления h_3 0,3 и 0,5 мм, приведены в табл. 2. Анализ табл. 2 свидетельствует, во-первых, о более стабильных эксплуатационных показателях КИ РКС22 по сравнению с КИ ВОК71 во всем скоростном диапазоне и, во-вторых, о возможности использования этих инструментов для изготовления деталей из сплава М-НП со скоростью резания до 5 раз большей, чем при использовании инструментов из твердых сплавов, при обеспечении требуемой надежности процесса обработки.

Природу достаточно высокой надежности КИ ВОК71 и РКС22 при точении сплава М-НП в широком диапазоне режимов резания удалось выявить на основе изучения характера контактного взаимодействия керамики с обрабатываемым материалом и износа этих инструментов. Установлено, что на этих КИ при эксплуатации формируются два очага износа: первый — на его передней поверхности, второй — на задней поверхности (рис. 4). На передней поверхности КИ образуются два участка износа с разным микрорельефом поверхности керамики. На участке 1, примыкающем к лезвию и характеризующемся сглаженным морфологическим рисунком, имеются многочисленные микротрещины. Морфология поверхности керамики на участке 2 определяется глубокими рисками, образовавшимися в результате неинтенсивного трения со сплавом М-НП, имеющим высокую абразивную способность. На задней поверхности КИ формируется фаска износа, подверженная более интенсивному и четко выраженному абразивному износу, причем на этой площадке износа кроме направленных рисков от абразивного воздействия обнаружены многочисленные микротрещины и вырывы конгломератов поверхностных зерен керамики.

Эти признаки износа КИ при точении сплава М-НП являются результатом действия интенсивного источника теплоты из зоны резания, высоких температурных градиентов и термических напряжений в поверхностных слоях керамики, а также повышенной абразивной способности молибденового сплава. В этих условиях

Таблица 2*

v , м/мин	Критерий затупления	σ_T	V_T
50	h_{31}	43,9 / 33,5	132,6 / 134,3
	h_{32}	49,9 / 40,1	119,9 / 112,8
80	h_{31}	29,1 / 21	136,7 / 123,7
	h_{32}	35,4 / 28,7	124,7 / 103,8
120	h_{31}	10,4 / 4,9	114,3 / 68,9
	h_{32}	15,5 / 11,7	116,4 / 82,1
150	h_{31}	3,5 / 2,1	118,3 / 36,8
	h_{32}	3,8 / 2,7	90,6 / 30,7

* В числителе — значения для КИ ВОК71, в знаменателе — для КИ РКС22.

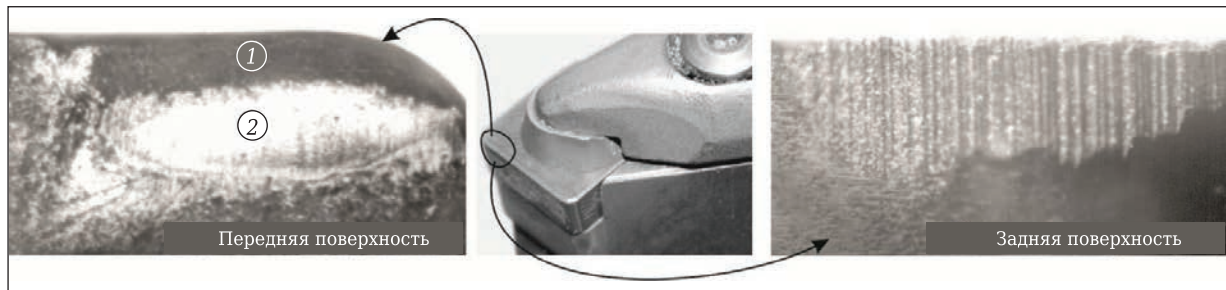


Рис. 4. Пример состояния площадок износа на передней и задней поверхностях КИ РКС22 при точении сплава М-НП

более высокая теплопроводность КИ РКС22, а также способность нитридной керамики к торможению трещин в межзеренной фазе, расположенной по границам зерен нитрида кремния и карбида титана, обеспечивают некоторые преимущества по сравнению с КИ ВОК71. Негативную роль в износе КИ ВОК71 и РКС22 играют технологические дефекты, «вскрывающиеся» в процессе их эксплуатации.

Выявленные закономерности влияния режимов резания на эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22 при точении сплава М-НП систематизированы и введены в информационно-поисковую систему, позволяющую осуществить выбор керамических инструментов на стадии ТПП с учетом их эксплуатационных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных испытаний на стойкость КИ ВОК71 и РКС22 при точении сплава М-НП в широком диапазоне режимов резания выявлены высокие эксплуатационные характеристики этих инструментов. Установлено, что использование КИ позволяет обрабатывать детали из сплава М-НП со скоростью резания до

5 раз большей, чем при использовании инструментов из твердых сплавов (область применения М05–М20) со значительным повышением удельного съема металла за период стойкости КИ. Режимы резания значительно влияют на эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22 при точении сплава М-НП, а влияние свойств керамики проявляется при изменении подачи при точении. Выявлено, что основной причиной выхода их из работоспособного состояния является износ задней поверхности, что является следствием образования интенсивного источника теплоты со стороны задней поверхности КИ и повышенной абразивной способности молибденового сплава. Выявленные закономерности влияния режимов резания на эксплуатационные характеристики КИ ВОК71 и РКС22 при точении сплава М-НП систематизированы и введены в информационно-поисковую систему, позволяющую осуществить выбор КИ на стадии ТПП с учетом их эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

Библиографический список

1. Гордеева, Н. T-FLEX Технология — от САПР ТП к комплексной системе технологической подготовки производства / Н. Гордеева // САПР и Графика. — 2018. — № 3. — С. 2–5.
2. ГОСТ 14.004–83. Технологическая подготовка производства. Термины и определения основных понятий. — Введ. 1983–07–01. — М.: Стандартинформ, 2006.
3. Бочарникова, Н. А. Комплексная автоматизация АО «Уралкриомаш» с помощью PLM-системы / Н. А. Бочарникова // Автоматизация в промышленности. — 2016. — № 9. — С. 7–10.
4. Шулепов, А. П. Создание информационно-поисковой системы по выбору оптимального режущего инструмента в производстве деталей авиационных двигателей / А. П. Шулепов, А. В. Мещеряков, Е. А. Рамзаева // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. — 2014. — № 5 (47). — Часть 4. — С. 51–54.
5. Российская энциклопедия CALS. Авиационно-космическое машиностроение; под ред. А. Г. Братухина. — М.: ОАО НИЦ АСК. — 2008. — 608 с.
6. Vigneau, J. Reliability of ceramic cutting tools / J. Vigneau, P. Bordel, R. Geslot // CIRP Annals. — 1988. — Vol. 37. — P. 101–104.
7. Кузин, В. В. Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
8. Kuzin, V. V. Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
8. Wenbin, Ji. Friction and wear behaviour of cemented carbide tool materials sliding against Al_2O_3 and Si_3N_4 ceramics under dry condition / Wenbin Ji, Yikun Yuan, Bin Zou [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 17486–17491.

9. **Vereschaka, A. A.** Improvement in reliability of ceramic cutting tool using a damping system and nano-structured multi-layered composite coatings / A. A. Vereschaka, A. D. Batako, A. A. Krapostin [et al.] // *Procedia CIRP*. — 2017. — Vol. 63. — P. 563-568.
10. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, М. Ю. Федоров [и др.] // *Вестник машиностроения*. — 2005. — № 9. — С. 46-50.
- Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov [et al.] // *Russian Engineering Research*. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20-25.
11. **Cui, Xiaobin.** Reliability analysis of ceramic cutting tools in continuous and interrupted hard turning / Xiaobin Cui, Feng Jiao, Pingmei Ming [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43. — P. 10109-10122.
12. **Kumar, A.** Senthil the effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cutting tools while machining hardened martensitic stainless steel / A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, T. Sornakumar // *J. Mater. Process. Technol.* — 2006. — Vol. 173. — P. 151-156.
13. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // *Вестник машиностроения*. — 2003. — № 12. — С. 41-45.
- Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // *Russ. Eng. Res.* — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32-36.
14. **Xing, Youqiang.** Effect of femtosecond laser pretreatment on wear resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramic tools in dry cutting / Youqiang Xing, Jianxin Deng, Kedong Zhang [et al.] // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2014. — Vol. 43. — P. 291-301.
15. **Çelik, Ali.** Wear on SiAlON ceramic tools in drilling of aerospace grade CFRP composites / Ali Çelik, Ismail Lazoglu, Alpagut Kara [et al.] // *Wear*. — 2015. — Vol. 338/339. — P. 11-21.
16. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // *Металловедение и термическая обработка*. — 2012. — № 1. — С. 40-46.
- Volosova, M. A.** Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // *Met. Sci. Heat Treat.* — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41-46.
17. **Yin, Zengbin.** Cutting performance and life prediction of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ micro-nano-composite ceramic tool when machining austenitic stainless steel / Zengbin Yin, Chuanzhen Huang, Juntang Yuan [et al.] // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 4, Part B. — P. 7059-7065.
18. **Кузин, В. В.** Исследование процесса высокоскоростного резания керамическими инструментами / В. В. Кузин // *Вестник машиностроения*. — 2004. — № 3. — С. 47-51.
- Kuzin V. V.** Study of high-speed cutting with ceramic tools / V. V. Kuzin // *Russ. Eng. Res.* — 2004. — Vol. 24, № 3. — P. 40-46.
19. **Lima, Fábio F.** Wear of ceramic tools when machining Inconel 751 using argon and oxygen as lubri-cooling atmospheres / Fábio F. Lima, Wisley F. Sales, Eder S. Costa // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43. — Part A. — P. 677-685.
20. **Cui, Xiaobin.** Influences of tool rake angle and cutting speed on ceramic tool failure in continuous and intermittent turning of hardened steel / Xiaobin Cui, Dong Wang, Jingxia Guo // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 12390-12400.
21. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // *Трение и износ*. — 2015. — № 1. — С. 50-55.
- Kuzin, V. V.** Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov // *Journal of Friction and Wear*. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40-44.
22. **Zhao, Jun.** Cutting performance and failure mechanisms of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}/\text{TiC}$ micro-nano-composite ceramic tool / Jun Zhao, Xunliang Yuan, Yonghui Zhou // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2010. — Vol. 28. — P. 330-337.
23. **Xikun, Li.** Composition, characteristics and development of advanced ceramic cutting tools / Li Xikun, Liu Jing, Qiu Like [et al.] // *Journal of Rare Earths*. — 2007. — Vol. 25. — P. 287-294.
24. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров, С. Ю. Федоров // *Вестник машиностроения*. — 2012. — № 8. — С. 73-77.
- Kuzin, V. V.** Performance of channel cutters with ceramic plates in machining quenched steel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov, S. Yu. Fedorov // *Russ. Eng. Res.* — 2013. — Vol. 33, № 1. — P. 24-28.
25. **Bitterlich, Bernd.** SiAlON based ceramic cutting tools / Bernd Bitterlich, Sebastian Bitsch, Kilian Friederich // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28. — P. 989-994.
26. **Xing, Youqiang.** Cutting performance and wear characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramic cutting tools with WS_2/Zr soft-coatings and nano-textures in dry cutting / Youqiang Xing, Jianxin Deng, Shipeng Li [et al.] // *Wear*. — 2014. — Vol. 318. — P. 12-26.
27. **Кузин, В. В.** Оценка надежности керамических инструментов при ограниченном объеме испытаний на стойкость на основе установленных критериев износа / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров // *Новые огнеупоры*. — 2018. — № 7. — С. 66-70.
28. **Материалы в машиностроении. Выбор и применение : справочник в 5 т. ; под общ. ред. И. В. Кудрявцева. Специальные стали и сплавы ; под ред. Ф. Ф. Химушина. — М. : Машиностроение, 1968. — 446 с.**
29. **Пчелинцев, В. А.** Обработка молибдена резанием / В. А. Пчелинцев // *Вестник машиностроения*. — 1975. — № 5. — С. 73, 74.
30. **Кузин, В. В.** Высокопроизводительная обработка молибденовых сплавов резанием / В. В. Кузин // *Вестник машиностроения*. — 2004. — № 8. — С. 39-44. ■

Получено 21.08.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
С. Ю. Фёдоров, 2018 г.

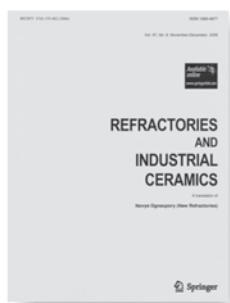
ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

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.
- 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

ABSTRACTS

UDC 666.76:666.1.031.22

The refractory materials' service in the melting tank of the highly-efficient glass-melting furnace

Dzuzer V. Ya. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 3–9.

The performance data are presented for the highly-efficient container glass-melting furnaces. The service condition are defined for the melting tank's lining given that the pull rate being 2,5–3,0 tons/m² per day and the specific glass working being 7000–8000 tons/m² per furnace campaign. The recommendations are given on the fusion-cast baddeleyite-corundum and vibro-cast sintered chrome-alumina-zirconium refractories using in the melting tank's structural units. Ill. 2. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: glass-melting furnace, melting tank, lining, baddeleyite-corundum refractories, chrome-alumina-zirconium refractories, corrosion resistance.

UDC 621.867.2:622.023.65

The efficiency upgrading of the high angle belt bulk conveyor

Makarov V. N., Davydov S. Ya., Tauger V. M., Makarov N. V. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 10–13.

The high angle belt conveyor with the cross ridge partitions is proposed in the article which allows to increase significantly not only its belt angle but also the transported weight cargo at the expense of the more effective filling and resistance to the force of gravity. The methodology of the high angle belt conveyor calculation is finalized with regard to the defining of the forces and strains which influence the pressing lever. The graphical and mathematical models are proposed to depict the force interaction between the substructure elements and the transported weight load. The equation was derived for the maximum bending moment due to the conveyor structural features which now allows to calculate both the geometrical parameters of the press lever and the necessary compressed spring force. Taking into account the friction coefficient, the force of gravity and the additional force which is transmitted on both the diaphragm and the conveying belt the optimal range of the conveyor's belt angle was defined which provides the material consumption reduction at the designed productivity comparing with the conventional conveyors. Ill. 4. Ref. 8.

Key words: high angle belt conveyor, cross ridge partitions, belt angle, bulk material, pressing lever, pressure diagram, bending moment.

UDC 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66]:001.5

Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the Al₂O₃–SiO₂–SiC system. Part 3

Dyakin P. V., Pivinskii Yu. E., Kolobov A. Yu. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 14–22.

The rheological properties are described both for the initial (basic) HCBS of the composite bauxite and the same HCBS with 15 % SiC, as well as with the addition of 1 and 2 % of Si. The influence of the metal silicon addition was investigated, which decreased the sintering temperature and promoted the sealed porosity formation. It was established that in the materials containing Si addition, between the burning temperature of 1300–1400 °C under the open porosity decreasing from 2,7 to 1,6 % the oxidation of SiC or Si can be slackened or inhibited. The dilatometric analysis showed that during the non-isothermal heating of the samples containing 10–30 % of SiC, the certain

degree of SiC oxidation can be noticed and the mullitization of the material became slower. Ill. 7. Ref. 20. Tab. 1.

Key words: HCBS, Chinese bauxite, silicon carbide, dilatometric investigation, mullitization, oxidation ratio.

UDC 666.762.11+666.762.38].66.091.001.5

Highly-refractory spinel-bonded alumina-periclase-carbonaceous ceramic materials

Babahanova Z. A., Aripova M. H. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 23–27.

The slag-resistant highly-refractory alumina-periclase carbonaceous ceramic materials were synthesized out of the Kazogneupor's electro-cast corundum, Zinel'bulaksk's (Uzbekistan) talc, and enriched graphite concentrate (Uzbekistan). The crystal structure of the materials is formed of corundum and spinel. The refractoriness of the ceramic samples is higher than 1800 °C, the density is 2520–2880 kg/m³, the water absorption is 6,75–11,71 %, open porosity is 16–21 %, and the ultimate compression strength is 100–120 MPa. Ill. 3. Ref. 9. Tab. 2.

Key words: alumina-periclase carbonaceous ceramic material, spinel bond, electro-cast corundum, talc-magnesite, graphite concentrate.

UDC 666.3-127:546.62-31

The Al₂O₃ porous ceramic's preparation due to the zonal densification during the sintering of the powder blanks out of the finely dispersed alumina powder PAP-2's combustion end products

Ivanov D. A., Sitnikov A. I., Val'vano G. E., Borodina T. I., Shlyapin S. D. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 28–34.

The engineering aspects are regarded for the porous α -Al₂O₃ ceramics' preparation under the zonal densification during the powder blanks sintering formed out of the finely dispersed end products of the alumina powder PAP-2's flake particles air combustion. It was demonstrated that the porous structure in the sintering material was forming by means of local pull-off mechanism which had effect at the agglomerated particle boundaries creating the open interagglomerate porous, as well as by the sealed intragranular porous system's arising. The obtained ceramics properties are the following: the density is 2,45 g/cm³, total porosity is 39 %, open porosity is 30 %, sealed porosity is 9 %, the ultimate bending strength 50–60 MPa. Ill. 6. Ref. 16. Tab. 1.

Key words: porous alumina-oxide ceramics, alumina powder PAP-2, filter combustion (FC), zonal densification, interaggregate and intragranular porosities.

UDC 004:[666.3:546.62-31]:66.046.4

The Al₂O₃-3D-ceramics' structure changing when sintering

Bogdanov S. P., Sychev M. M., Lebedev L. A. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 35–39.

It was proposed to regard the ceramic products with periodic topology as the systems having the multilevel organized structures. The development of the structure was studied at different scales levels after the sintering at 1700 °C for the corundum ceramics prepared by 3D-printing. The peculiarities of the geometry change were shown for the 3d-printed layered structure, for the material's grain structure and for the crystal lattice parameters of the α -Al₂O₃ grains. Ill. 5. Ref. 8.

Key words: 3D-printing, Al₂O₃ ceramics, topology, crystal lattice.

UDC 666.3:620.22-419.8.001.5(540)

Investigation on microstructural, physical and mechanical properties of AA6082/(SiC + Graphite) hybrid composites

Sharma P., Dabra V., Sharma S., Khanduja D., Sharma N., Sharma R., Saini K. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 40–46.

The current research work prominences on the development of hybrid aluminium (AA6082) matrix composites (HAMC) reinforced with different weight percentages of (silicon carbide (SiC) + graphite (Gr)) ceramic particulates by conventional stir casting process. The weight percentage of combined ceramic powder is varied from 5 to 15 wt. % in a stage of 5 wt. %. The microstructures, physical properties such as density and porosity as well as mechanical properties like hardness and tensile strength of the fabricated hybrid composites are analyzed. The scanning electron micrographs reveal the uniform distribution of (SiC + Gr) ceramic particulates in the aluminium matrix. The uniform distribution of reinforcement particles has also been verified with the help of elemental maps of different element present in the hybrid composites. Density and porosity of hybrid composite increases from 2,69 to 2,72 g/cm³ and from 0,37 to 1,20 %, both the hardness as well as ultimate tensile strength have enhanced from 49,5 to 85 VHN and from 161,5 to 187 MPa respectively with a reduction in percentage elongation from 8,6 to 5,3 with rise in weight percentage of (SiC + Gr) ceramic particulates in the aluminium matrix from 0 to 15 wt. % respectively. Ill. 8. Ref. 49. Tab. 1. **Key words:** hybrid aluminium matrix composites (HAMC), graphite (Gr), silicon carbide, scanning electron microscope (SEM), tensile strength.

UDC 666.974.2:666.762.1.002.68

Refractory concrete based on alumina cement out of low-grade raw materials

Vorozhbiyan R. M., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 47–51.

The development results are given for the refractory concretes based on the modified alumina cement with the using of the chemical industry wastes. The quantitative ratio for the near-gravity materials, the technological factors' influence on the concrete strength, the dependence of its strength properties on the filling aggregate's kind and its curing conditions were defined in the article. It was shown that the physical and mechanical properties of the developed concretes are as good as those of the commercial concretes. According to all technical characteristics this kind of production can be introduced for using as the high temperature vessels' lining material. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 4. **Key words:** alumina cement, refractory concrete, water treatment residue, catalyst support's wastes.

UDC 666.974.2:666.762.1.002.68

The influence of the cenospheres addition on the heat-resistant lightweight ceramics

Pundiene I., Prantskevichiene I., Kligis M., Kairite A., Girskas G. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 52–57.

The investigating results are given for the cenosphere (the coal combustion wastes) influence on the alumina cement hydration and on the exothermic reaction parameters. It was established that the cenosphere content's increasing inhibits the cement hydration, decreases the samples density to 40 % after sintering at 1200 °C, as well as it reduces the strength to 60 %, and the shrinkage to 95 % comparing to the reference samples. Judging by the strength to density ratio the optimum quantity of

cenospheres in the alumina cement composition is 5–10 %. Ill. 7. Ref. 19. Tab. 2.

Key words: cenospheres (CS), alumina cement, high-resistant lightweight cement, electrical conductivity (EC), ultrasound pulse (USP).

UDC 666.762.11-492.3-127

Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 9. Physical and technical properties of the porous corundum pellets and of the pellets-based filling materials

Sokov V. N. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 58–60.

The investigating results are given for the strength capabilities of both the separate fractions and the fraction-based mixtures. It was established that to decrease the filling materials' heat conductivity the diameter of the pellets should be reduced or the density of the poly-disperse composition should be increased. The introducing of the corundum filling with grain size of not more than 60 micrometers into the batch's composition raises the pellets' thermal stability. Ill. 5. Tab. 3.

Key words: corundum pellets, granular-fill insulation, alumina-polystyrene-foam mixtures, pellets shape factor, inter-granular void factor, pellets' packing.

UDC 621.921.33-492.2.001.5

The consistency factors' and compression ratios' comparative analysis for the F240 micro-grids of different producers

Tarasovskii V. P., Shlyapin A. D., Omarov A. Yu., Vasin A. A., Kormilitsin M. N. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 61–64.

The abrasive grit's and micro-grit's properties were defined for the electrically produced differently sized corundum manufactured by different producers. The static methods were used to define the particle size distribution and the rheological properties, such as: the bulk density, the tapped bulk density, the flow time from the receiving cone, the angle of natural slip, the yield and compression criteria, the tap density degree (these were the powder's mobility and compressibility), as well as some dynamic characteristics were explored with the using of the Revolution device. The scanning electronic microscopy was used to study the powder's morphology. Based on the investigating results we carried out the comparative analysis and drew the conclusions. Ill.2. Ref. 9. Tab. 3.

Key words: micro-grit, consistency, compressibility, consolidation, flow rate, particle size distribution, rheological properties, avalanche energy.

UDC 666.3.017:620.178.16

The choice of the ceramic tools in course of the performance-oriented technology process planning

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. // New Refractories. — 2018. — No 9. — P. 65–70.

The strength of different ceramic tools were tested in course of the M-NP alloy turning processing in the wide range of cutting conditions, the high operating characteristics of the tools were defined when using M-05–M20. The determined regularities were organized and introduced into the information selection system which allowed the ceramic tools choice in course of the technological preparation for the production taking into account the tool's operating performance. Ill. 4. Tab. 2. Ref. 30.

Key words: ceramic tools (CT), reliability, wear criterion, sudden failure of ceramic tools, cutting condition.