



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С наступающим
Новым
Годом!

12

ДЕКАБРЬ 2015

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АБРАМОВ Е. П.
ГРИШПУН Е. М.
ДИБРОВ И. А.
ЗАЙЦЕВ В. А.
ЗАКАРЯН О. К.
ИВАНУШКИН А. Г.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКЪЯНОВ В. Б.
МОЖЖЕРИН В. А.
ОДЕГОВ С. Ю.
САРЫЧЕВ В. Ф.
СКОРОХОДОВ В. Н.
ЭНТИН В. И.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КРАСНЫЙ Б. Л.**
Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

АКСЕЛЬРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.
АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.
БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.
ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.
КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы *Г. Г. Гагарик, А. Н. Сипицына*
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 № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А
Тел.: (495) 699-97-85
E-mail: ogneupor@imet.ru, info@imet.ru
Internet: www.imet.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 международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Баранова Т. Ф., Мальков И. Б., Валиахметов С. А. Усовершенствование футеровки вагонетки для коротких туннельных печей.....3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Афанасьев А. И., Чиркова А. А., Давыдов С. Я. Повышение эффективности работы грохотов с линейным электромагнитным двигателем.....6

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я., Швыдкий В. С. Граничные условия для расчета футеровки стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности.....9

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Федосова Н. А., Кольцова Э. М., Попова Н. А., Жариков Е. В., Лукин Е. С. Керамоматричные композиты, армированные углеродными нанотрубками: искровое плазменное спекание, моделирование, оптимизация.....13

Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А., Ряблова А. А., Борисова Ю. А. Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров.....18

Семченко Г. Д., Повшук В. В., Бражник Д. А., Старолат Е. Е., Рожко И. Н., Руденко Л. В. Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров.....21

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава.....25

Кийко В. С. Микроструктура порошков оксида бериллия в процессе технологического передела.....34

Трофимович М. А., Галигузов А. А., Калугин Д. И., Малахо А. П., Rogozin A. D. Способы модификации каменноугольных пеков: влияние поверхностно-активных веществ и углеродных аддитивов на свойства связующих.....42

Суздальцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование механизма спекания материала из закристаллизованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования.....48

Кузин В. В., Коршунова Е. Д., Портной Н. Р., Фёдоров С. Ю. Численное моделирование напряжённо-деформированного состояния поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке.....51

ЭКОЛОГИЯ

Логачёв К. И., Аверкова О. А., Толмачёва Е. И., Логачёв А. К., Дмитриенко В. Г. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации.....56

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....61

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» за 2015 г.63

К. т. н. Т. Ф. Баранова (✉), И. Б. Мальков, С. А. Валиахметов

АО «НПЦ газотурбостроения «Салют», Москва, Россия

УДК 666.762.1:66.041.55.042

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ФУТЕРОВКИ ВАГОНЕТКИ ДЛЯ КОРОТКИХ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Усовершенствована конструкция футеровки вагонетки для коротких туннельных печей типа ПГ-30, используемых для обжига керамической оснастки: тиглей, стержней, форм для литья изделий из жаропрочных сплавов. Верхняя часть огнеупорного слоя, монтируемая на основание теплоизоляционного слоя, состоит из установленных друг на друга плит. В плитах, кроме верхней, отверстия (всего 44) выполнены сквозными с выходом на основные поверхности и расположены в шахматном порядке. В верхней плите отверстия (всего 22) выполнены с одной стороны глухими. При монтаже огнеупорного слоя плиты стыкуют таким образом, чтобы их направленные в одну сторону отверстия были соосны. Верхнюю плиту устанавливают сплошной поверхностью вверх, а отверстиями вниз, на нее укладывают коробоподставки, на которых размещают обжигаемые изделия. Такая конструкция вагонеток позволяет значительно снизить их массу при одновременном увеличении срока службы, особенно при высокой скорости толкания вагонеток, например при обжиге литейных форм для литья никелевых сплавов.

Ключевые слова: вагонетка туннельной печи, футеровка вагонетки, скорость движения, плита.

Известно, что конструкция вагонеток в печах обжига должна обеспечивать минимальные тепловые потери в процессе термообработки керамических изделий, высокую надежность при длительном сроке эксплуатации с учетом температурного режима обжига. Вагонетка обычно содержит металлическое основание и футеровку из двух частей: нижняя — теплоизоляционный слой, верхняя — огнеупорный слой.

Наличие волокнистых материалов и изделий в нижнем теплоизоляционном слое обеспечивает низкую теплопроводность футеровки и компенсирует термическое расширение ее верхних слоев, из-за чего деформации вагонетки не происходит. Огнеупорный слой (подина) чаще состоит из сборных элементов — плит, фасонных блоков [1–4]. При выполнении подины из таких элементов прежде всего рассматривается способ их крепления друг к другу, чтобы при движении вагонетки в печи сборные элементы не двигались, не раздвигались и не откалывались.

Сборные элементы футеровки при движении вагонетки в печи подвергаются температурным и динамическим воздействиям, и тем больше, чем мельче размер элементов, чем ниже термостойкость их материала и чем несовершеннее связь между ними. По указанным причинам надежность пода вагонетки и срок его службы снижаются.

В работе [1] дано описание верхнего слоя футеровки вагонетки туннельной печи, образованного рядами плоских огнеупорных изделий, связанных между собой внахлестку по периметру посредством выступов на их боковых гранях. При этом чтобы не было раздвигания изделий, швы между ними должны быть с определенной, строго выполненной величиной угла раскрытия. Это же можно отнести к недостатку указанной конструкции вагонетки, так как даже небольшое превышение угла раскрытия швов между изделиями в любую сторону приводит к раздвижке всей посадочной площадки вагонетки, особенно при повышенных температурах обжига.

В работе [2] рассмотрено устройство вагонетки для коротких туннельных печей. Огнеупорная часть футеровки состоит из керамических подставок, огнеупорных плит и блоков. Керамические подставки со сквозным отверстием, идентичным в сечении форме выступа металлического основания, устанавливаются отверстием на выступ. Два ряда огнеупорных плит, связанных между собой посредством выступов и впадин глубиной, равной длине выступа на обращенных одна к другой поверхностях, образуют перекрытия керамических подставок. Четыре угловых огнеупорных блока закрепляются на металлическом основании.

Теплоизоляционный слой выполнен из огнеупорных волокнистых модулей, прикрепляемых к металлическому основанию и устанавливаемых между керамическими подставками. Стойкость вагонетки обеспечивается фиксацией всех элементов футеровки от смещения. Низкая теплоемкость вагонетки достигается выполнением основного массива ее футеровки из волокнисто-



Т. Ф. Баранова
E-mail: ogmet@salut.ru

го огнеупорного материала, что определяет температуру эксплуатации вагонеток 1200 °С.

Практика эксплуатации вагонеток в коротких туннельных печах [3] показала, что на срок службы значительно влияет длительность режима обжига и скорость движения вагонеток. Так, в туннельных печах ПГ-30 длиной 18 м, применяемых для обжига керамической оснастки (тигли, стержни, формы для литья изделий из жаропрочных сплавов), зоны нагрева и выдержки удлинены, а зона охлаждения сокращена. При этом скорость движения вагонеток при обжиге литейных форм при 1000 °С одна вагонетка в час, а при обжиге тиглей при 1550 °С одна вагонетка за 5 ч.

Применение в указанных печах вагонеток (рис. 1) новой конструкции [4] обеспечило равномерность температурного поля в процессе обжига, снизив количество брака обжигаемых изделий, высота которых значительно больше ширины, а дно имеет утолщение по сравнению со стенкой. Огнеупорный слой футеровки вагонетки (см. рис. 1, а) формируется из четырех сборных плит, кратных размерам посадочной площади вагонетки и имеющих по 22 отверстия (см. рис. 1, б). У трех плит отверстия сквозные, у одной глухие с одной стороны, так как на ней располагаются коробка — подставки для установки изделий.

Такая конструкция плит обеспечивает достаточно быстрый и равномерный нагрев посадочной площадки с массой изделия, что ведет к снижению общих тепловых потерь в процессе обжига. Технология изготовления плит основана на способе вибролитья формовочной массы из смеси плавленного муллита с глиноземом и с добавкой боя муллитокорундовых изделий, обеспечивающей работоспособность плит до 1600 °С при разной скорости движения вагонеток [5].

Однако в настоящее время в производстве авиационных изделий литьем из жаропрочных сплавов увеличился объем выпуска крупногабаритных отливок. Для их изготовления необходимы крупногабаритные плавильные тигли, литейные формы и стержни, для обжига которых требуется дополнительная корректировка температурного поля из-за большей аккумуляции тепла обжигаемыми изделиями вместе с массивной подиной вагонетки. Особенно это необходимо на этапе нагрева при высоких скоростях движения вагонеток.

При использовании для обжига крупногабаритных изделий вагонеток новой конструкции [4] (см. рис. 1, а) продолжительность срока их эксплуатации снижается из-за появления больших трещин в верхней плите. Для сохранения срока эксплуатации вагонеток и дополнительного выравнивания температурного поля в печи была усовершенствована конструкция плит для огнеупорного слоя футеровки вагонетки [6] (см.

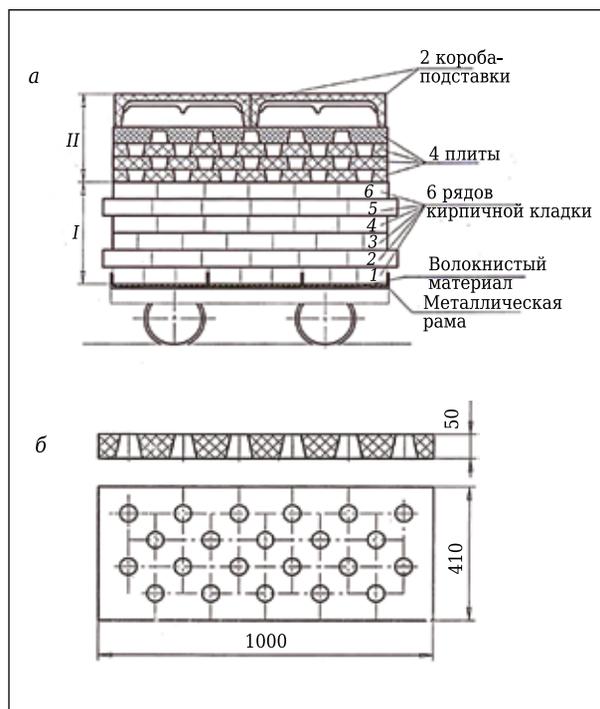


Рис. 1. Схема вагонетки туннельной печи ПГ-30 [3]: а — вагонетка; б — плита (22 отверстия); I — теплоизоляционный слой; II — огнеупорный слой

рис. 2, а). Новая конструкция плит (см. рис. 2, б) отличается тем, что отверстия в плитах выполнены несквозными. Расположены они рядами с выходами на основные поверхности плиты. В каждой из трех плит количество отверстий увеличено в 2 раза и составляет 44. В верхней плите имеется всего 22 отверстия, они выполнены глухими с одной стороны для установки на нее коробов-подставок с обжигаемыми изделиями.

В зависимости от типа и массы обжигаемых изделий, температуры их обжига и скорости движения вагонеток количество плит в огнеупорном слое футеровки может меняться от трех до четырех, а количество коробов-подставок — от 2 до 4 (рис. 3). Толщина верхней плиты изменяется в зависимости от количества плит в огнеупорном слое футеровки. Прочность шва из огнеупорного мертеля, скрепляющего плиты, как и в прежней конструкции, в процессе службы остается достаточной для сохранения конструкции и устойчивости верха футеровки, а после окончания службы не является препятствием для разъема плит.

Предложенная конструкция плит позволяет снизить их массу на 1/3, уменьшить массу футеровки в целом и снизить тем самым аккумуляцию тепла. Наличие в огнеупорном слое футеровки каждой вагонетки большого количества воздушных полостей, образуемых способом укладки коробов и увеличенным вдвое количеством отверстий в плитах, обеспечивает быстрое выравнивание температурного поля по всему объему посадочной площадки вагонетки при на-

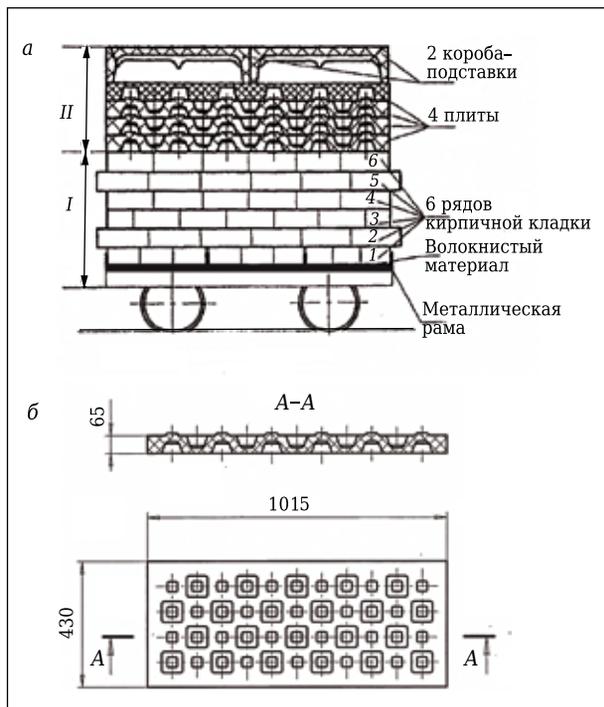


Рис. 2. Схема новой вагонетки туннельной печи ПГ-30: а — вагонетка; б — плита (44 отверстия); I — теплоизоляционный слой; II — огнеупорный слой

греве, выдержке и, соответственно, охлаждении в зоне снижения температур.

По результатам контроля режима обжига с помощью трех платинородиевых термопар, размещенных на одной вагонетке, установлено, что перепад температур практически не превышает 25 °С во всех зонах обжига по длине печи. Снизились энергозатраты для создания оптимальных режимов обжига изделий разного назначения при увеличении срока службы вагонеток. Так,

Библиографический список

1. А. с. 1698609 СССР, МПК F 27 D 3/12. Футеровка вагонетки туннельной печи / С. Р. Замятин, Э. П. Косолапова, Л. М. Гумбин и др. — № 4227628/33, заявл. 10.04.87; опубл. 15.12.91, Бюл. № 46.
2. Пат. на полезную модель 107580 РФ, МПК F 27 D 3/00. Вагонетка обжиговой печи / Колосанов О. Д., Лим Ю. В., Гришпун Е. М., Гороховский А. М. — № 2011113287/02; заявл. 06.04.11; опубл. 20.08.11.
3. Баранова, Т. Ф. Футеровка вагонетки коротких туннельных печей / Т. Ф. Баранова, И. Б. Мальков, В. А. Поклад // Новые огнеупоры. — 2011. — № 10. — С. 8–10.

Baranova, T. F. The lining of the cars of short tunnel furnaces / T. F. Baranova, I. B. Mal'kov, V. A. Poklad // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 5. — P. 316–318.

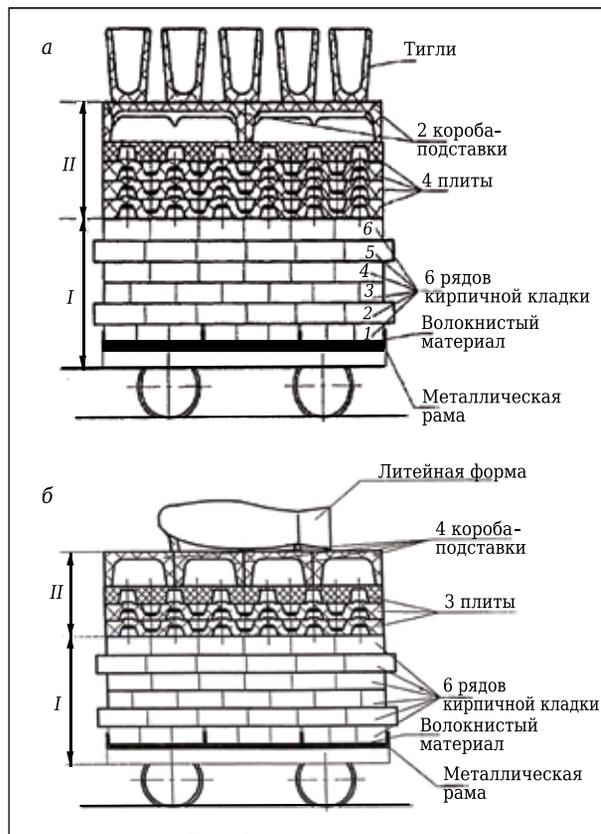


Рис. 3. Схема новой вагонетки с обжигаемыми изделиями: а — с тиглями; б — с литейной формой; I — теплоизоляционный слой; II — огнеупорный слой

при обжиге крупногабаритных литейных форм при 950 °С со скоростью движения одна вагонетка в час срок эксплуатации вагонеток составляет около двух лет против одного года у вагонеток со старой конструкцией плит в огнеупорном слое футеровки.

4. Пат. 2403520 РФ, МПК F 27 D 3/12. Вагонетка для туннельной печи / Баранова Т. Ф., Мальков И. Б., Поклад В. А. — № 2009126976/02; заявл. 15.07.09; опубл. 10.11.10.
5. Пат. 2412133 РФ, МПК F 27 D 3/12. Шихта для изготовления огнеупорных изделий / Баранова Т. Ф., Степанова Е. А., Шункина Н. И. — № 2009125693/03; заявл. 07.07.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5.
6. Пат. на полезную модель 143935 РФ, МПК F 27 D 3/12. Вагонетка для туннельной печи / Баранова Т. Ф., Мальков И. Б., Валиахметов С. А., Поклад В. А. — № 2014111773/02; заявл. 28.03.14; опубл. 10.08.14. ■

Получено 08.10.2015
© Т. Ф. Баранова, И. Б. Мальков,
С. А. Валиахметов, 2015 г.

Д. т. н. **А. И. Афанасьев**, к. т. н. **А. А. Чиркова**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉),
 ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»,
 г. Екатеринбург, Россия

УДК 621.928.2

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ГРОХОТОВ С ЛИНЕЙНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ДВИГАТЕЛЕМ

Приведены результаты исследований повышения эффективности работы низкочастотных резонансных грохотов с линейными электромагнитными двигателями. Обоснованы показатели оценки эффективности работы и степени совершенства конструкции основного элемента грохота — вибровозбудителя. Определен рациональный рабочий зазор в линейном электромагнитном двигателе.

Ключевые слова: эффективность работы, скорость движения горной массы, тяговое усилие, производительность, затраты энергии на транспортирование.

В трудах И. И. Блехмана, И. Ф. Гончаревича, А. О. Спиваковского и других известных ученых показано, что работа вибротранспортных машин (ВТМ) на относительно низких частотах до 6 Гц и амплитудах до 30 мм более эффективна, чем работа на высоких частотах (25–50 Гц) и амплитудах 1–4 мм. Применяемые в ВТМ вибровозбудители — линейные электромагнитные двигатели работают, как правило, на переменном токе и частотах 25 Гц и более. Установлено, что относительно низкочастотные резонансные механические системы, к которым относятся ВТМ, имеют минимальную энергоемкость.

Для резонансных низкочастотных машин нами было предложено [1] в качестве вибровозбудителей использовать линейные электромагнитные управляемые двигатели постоянного тока. Якорь электромагнитного двигателя выполнен из ферромагнитного материала и при протекании тока в обмотке в любом направлении втягивается в статор, уменьшая рабочий зазор и замыкая магнитную цепь.

Скорость движения горной массы, а следовательно, производительность ВТМ, являясь важнейшим технологическим показателем, нелинейно зависит от частоты колебаний, которая, в свою очередь, определяется конструктивными и режимными параметрами вибровозбудителя. Поэтому адекватно сравнивать однотипные, но разные по частоте вибровозбудители и, соответственно, оценивать их эффективность можно по перемещению груза за один цикл L_0 , см, равному отношению скорости движения груза V , см/с, к частоте колебаний f , Гц,

$$L_0 = V/f. \quad (1)$$

Перемещение груза за один цикл определяет не только производительность ВТМ, но и степень соответствия режимных параметров двигателя рабочему процессу вибротранспортирования. На рис. 1 показана зависимость удельной производительности от перемещения груза за один цикл колебаний для ВТМ с массой рабочего органа, равной 205 кг, и резонансной частотой 3,3 Гц.

Регрессионная зависимость удельной производительности от перемещения груза за один цикл колебаний имеет вид

$$Q_y = 0,5 + 2,14 L_0. \quad (2)$$

Уравнение (2) адекватно описывает связь L_0 и Q_y при изменении перемещения $0,02 < L_0 < 5$ см. Корреляционное отношение зависимости (2) $R^2 = 0,99$, что свидетельствует о ее адекватности. Линейная зависимость Q_y от L_0 хорошо согласуется с физикой процесса движения груза по вибрирующей поверхности.

Таким образом, эти показатели объективно характеризуют эффективность применения вибровозбудителя в конкретной вибротранспортной машине.

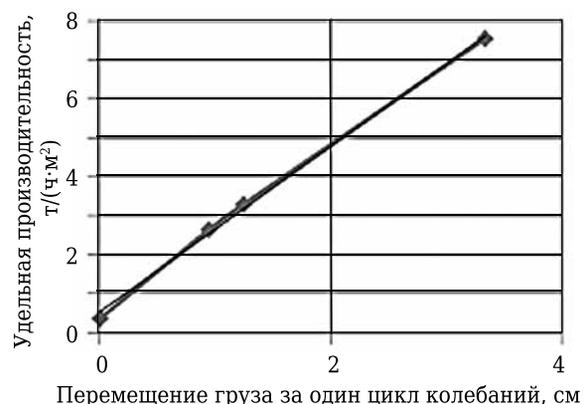


Рис. 1. Зависимость удельной производительности от перемещения груза за один цикл колебаний

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

В работах [2, 3] показано, что, при прочих равных условиях, энергетическую эффективность работы ВТМ, которая является частью общей эффективности горной машины, можно оценить по затратам энергии на производство единицы продукции K_3 , Дж/кг. При заданном ресурсе вторым основным показателем эффективности работы ВТМ является фактическая производительность Q , кг/с, которую при проективном расчете назначают с учетом эффективности грохочения по аналогии с существующими машинами.

В результате предварительных испытаний было установлено, что для оценки эффективности работы и степени конструктивного совершенства линейных двигателей, устанавливаемых в ВТМ и имеющих различные конструктивные параметры, нецелесообразно использовать абсолютные величины. Известно, что при постоянной плотности тока в проводнике магнитодвижущая сила и, следовательно, тяговое усилие прямо пропорциональны массе обмотки.

Зависимость тягового усилия якоря линейного двигателя постоянного тока от его конструктивных параметров имеется в публикациях [5–11]. В основе уравнений зависимости лежит закон Максвелла, который справедлив для идеальной электромагнитной системы. В реальных конструкциях линейных электромагнитных двигателей идеальное магнитное поле искажено из-за технологических зазоров и нерациональной формы магнитной системы. Поэтому величина тягового усилия якоря линейного двигателя, определенная по формуле Максвелла, может существенно отличаться от реальной.

Тяговое усилие F_T электромагнитного двигателя определяли по известному уравнению

$$F_T = 0,5\mu_0 S(IW)^2\delta^{-2}, \quad (3)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость воздуха, Гн/м; S — площадь сечения рабочего магнитного зазора, м²; I — ток в обмотке, А; W — число витков в обмотке; δ — рабочий зазор, м.

Сечение обмоточного провода было равно 4,5 мм², поэтому величина длительно действующего тока для этого двигателя была не более 20 А, что не превышало принятой в практике допустимой плотности тока 5 А/мм². Диаметр якоря равен 100 мм, высота обмотки 60 мм. Результаты эксперимента, представленные на рис. 2, показывают, что при рабочем зазоре 5 мм расчетные значения силы тяги существенно отличаются от экспериментальных. Это объясняется тем, что при малых рабочих зазорах на силу тяги начинают оказывать влияние нерабочие зазоры и потоки рассеивания.

Из рис. 2 видно, что при рабочих зазорах более 15 мм теоретические и экспериментальные значения тягового усилия относительно неболь-

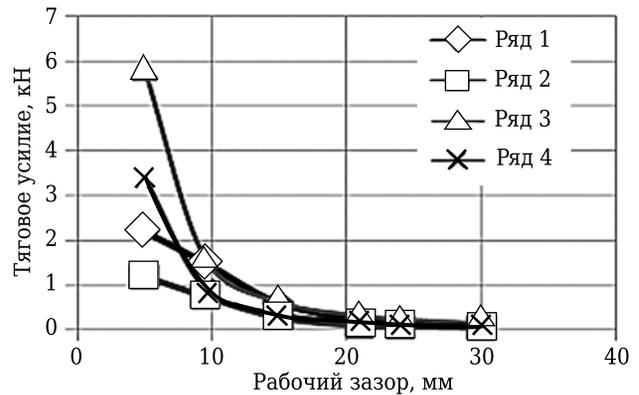


Рис. 2. Зависимость силы тяги линейного электромагнитного двигателя от рабочего зазора: ряд 1 ($I = 20$ А), ряд 2 ($I = 15$ А) — экспериментальные значения; ряд 3 ($I = 20$ А), ряд 4 ($I = 15$ А) — расчетные значения

шие. Это подтверждает неэффективность работы линейных двигателей с рабочими зазорами больше 15 мм.

Опыт эксплуатации линейных электромагнитных двигателей показал, что основным элементом, определяющим их эффективность и ресурс, является обмотка. Ее масса (размеры и форма) зависит от величины намагничивающей силы, тепловой нагрузки и определяет общую массу двигателя. Поэтому эффективность работы двигателя в конкретной ВТМ целесообразно определять по отношению полезной работы за цикл колебаний к массе обмотки E/m_o , Дж/кг. Чем больше это отношение, тем совершеннее конструкция двигателя. Кроме того, эффективность работы линейного двигателя характеризуется тепловыми потерями, т. е. тепловой мощностью P_T , Вт. По сути, эти потери энергии характеризуют КПД двигателя. Тепловые потери, величина которых зависит от температуры корпуса, его размеров и коэффициента теплоотдачи, не должны превышать допустимые. Исходя из вышеизложенного, для обеспечения эффективности работы ВТМ необходимо выполнить условия:

$$Q = Q_p; K_3 \rightarrow \min, \quad (4)$$

где Q_p — расчетная производительность ВТМ.

При этом должно обязательно выполняться условие $\theta_o < [\theta_o]$ (максимальная температура обмотки не должна превышать допустимую).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для обеспечения максимальной эффективности работы виброгрохота с линейным электромагнитным двигателем необходимо, чтобы отношение полезной работы за цикл колебаний к массе обмотки составляло $E/m_o \rightarrow \max$; перемещение груза за один цикл $L_0 \rightarrow \max$; удельное тяговое усилие $F_{T,y} \rightarrow \max$; отношение удельного тягового усилия к массе обмотки $F_{m,y} \rightarrow \max$; отно-

шение максимальной температуры обмотки к ее массе $\varepsilon_r \rightarrow \max$. При этом должны выполняться определенные ограничения: по величине тепловой мощности $P_T \leftarrow [P_T]$, по максимальной температуре $\theta_0 < [\theta_0]$.

Библиографический список

1. **Афанасьев, А. И.** Резонансный грохот с линейным электромагнитным двигателем / А. И. Афанасьев, Д. Н. Андрюшенков, А. Ю. Закаменных // Изв. вузов. Горный журнал. — 2010. — № 2. — С. 57–60.
2. **Афанасьев, А. И.** Комплексный критерий эффективности рабочего процесса вибротранспортных машин / А. И. Афанасьев, Е. В. Братыгин, А. А. Чиркова // Труды VIII Международной научно-практической конференции «Проблемы карьерного транспорта». Екатеринбург, 20–23 сентября 2005 г. — С. 48–52.
3. **Афанасьев, А. И.** Критерий энергетической эффективности рабочего процесса резонансного вибропитателя-грохота / А. И. Афанасьев, А. Ю. Закаменных // Изв. вузов. Горный журнал. — 2009. — № 5. — С. 77–80.
4. **Гордон, А. В.** Электромагниты постоянного тока / А. В. Гордон, А. Г. Сливинская. — М. : Госэнергоиздат, 1960. — 446 с.

5. **Гансбург, Л. Б.** Проектирование электромагнитных и магнитных механизмов : справочник / Л. Б. Гансбург, А. И. Федоров. — М. : Машиностроение, 1980. — 364 с.
6. **Тер-Акопов, А. К.** Динамика быстродействующих электромагнитов / А. К. Тер-Акопов. — М. : Энергия, 1965. — 167 с.
7. **Могилевский, Г. В.** Гибридные электрические аппараты низкого напряжения / Г. В. Могилевский. — М. : Энергоатомиздат, 1986. — 232 с.
8. **Любчик, М. А.** Силовые электромагниты аппаратов и устройств автоматики постоянного тока / М. А. Любчик. — М. : Энергия, 1968. — 151 с.
9. **Любчик, М. А.** Оптимальное проектирование силовых электромагнитных механизмов / М. А. Любчик. — М. : Энергия, 1974. — 392 с.
10. **Агароняни, Р. А.** Динамика, синтез и расчет электромагнитов / Р. А. Агароняни. — М. : Наука, 1967. — 267 с.
11. **Ряшенцев, Н. П.** Теория, расчет и конструирование электромагнитных машин ударного действия / Н. П. Ряшенцев, Е. М. Тимошенко, А. В. Фролов ; под ред. Н. П. Ряшенцева. — Новосибирск : Наука, 1970. — 258 с. ■

Получено 15.06.15
© А. И. Афанасьев, А. А. Чиркова,
С. Я. Давыдов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IREFCON 2016 — 11-я Индийская международная конференция по огнеупорам

**20-22 января 2016 г.
г. Хайдарабад, Индия**

Тематика

- Оценка качества сырья по термомеханическим показателям
- Производства чугуна и стали в Индии: перспективы для будущих технических кадров
- Торкретирование шахты доменной печи
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Новейшие достижения в контроле огнеупоров и оборудовании
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Потребление легковесных огнеупоров
- Снижение стоимости огнеупоров путем систематического их совершенствования

www.irefcon.org



Д. т. н. В. Я. Дзюзер (✉), д. т. н. В. С. Швыдкий

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

УДК 666.762.1.043:666.1.031

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ФУТЕРОВКИ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ С ИННОВАЦИОННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Приведены результаты численного моделирования внешнего теплообмена в инновационной газовой стекловаренной печи с удельным съемом стекломассы $2,92 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ и удельным расходом теплоты $4,187 \text{ МДж}/\text{кг}$. Определены граничные условия для расчета и конструирования футеровки рабочего пространства. Установлено, что средняя и максимальная температура свода составляет $1512,6$ и $1608,4 \text{ }^\circ\text{C}$, продольной стенки (отапливаемая сторона печи) — $1548,3$ и $1596,3 \text{ }^\circ\text{C}$ и торцевой (у протока) стенки — $1553,2$ и $1622,2 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Средняя температура поверхности ванны в зонах варки и осветления $1404,8$ и $1426,6 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Ключевые слова: стекловаренная печь, внешний теплообмен, математическое моделирование, граничные условия, футеровка, температура, тепловой поток.

Актуальной проблемой в производстве тарного стекла является повышение удельной производительности печей до $3 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ при удельном расходе теплоты $q_{\text{уд}} \leq 4,187 \text{ МДж}/\text{кг}$ ($1000 \text{ ккал}/\text{кг}$) без применения дополнительного электроподогрева. Следовательно, речь идет о параметрах технической эффективности, не имеющих аналогов в мировой практике стекловарения. При этом межремонтный период эксплуатации печей должен составлять 9–10 лет, а выработка стекла с 1 м^2 площади варочного бассейна за кампанию печи должна превышать $9000 \text{ т}/\text{м}^2$. Очевидно, что достижение заданного уровня эффективности становится возможным лишь при условии соответствия футеровки печей параметрам их тепловой работы.

Структура футеровки стекловаренных печей определяется тепловым напряжением рабочего пространства и допустимой величиной потерь теплоты в окружающую среду. Для высокопроизводительных печей тепловое напряжение рабочего пространства достигает $100 \text{ кВт}/\text{м}^3$, а потери теплоты через теплоизолированные участки кладки регламентируются плотностью теплового потока $500\text{--}900 \text{ Вт}/\text{м}^2$. В целом потери теплоты через футеровку печи не должны превышать 7 % от суммы приходных статей теплового баланса.

Разработка футеровки печи непрерывного действия базируется на результатах расчета стационарной теплопередачи через многослой-

ную стенку. При этом способ задания граничных условий определяется достоверностью исходных данных по температуре газовой среды в рабочем пространстве или на поверхности стены. В стекловаренной печи сжигание газа происходит в турбулентном факеле, поэтому определение эффективной температуры продуктов сгорания в рабочем пространстве не представляется возможным. Как следствие, расчет теплопередачи производится при смешанной постановке граничных условий I и III рода [1]. В этом случае основным граничным условием расчета является температура нагрева соответствующих конструктивных элементов печи.

При расчете футеровки рабочего пространства стекловаренной печи выделяются свод, продольные и торцевые стены, для которых должны быть заданы как средние, так и максимальные (локальные) температуры нагрева. Для футеровки варочного бассейна основным граничным условием расчета является средняя температура поверхности стекломассы в зонах варки и осветления. Понятно, что указанные температуры не могут быть определены экспериментально. В свою очередь, инновационный уровень декларируемых параметров технической эффективности печей исключает возможность использования ранее полученных опытных данных. Таким образом, граничные условия для расчета и конструирования футеровки могут быть определены лишь в результате математического моделирования внешнего теплообмена для печи с заданными производительностью, тепловой нагрузкой и геометрическими размерами.

Математические модели тепловой работы печей находят все большее применение при решении прикладных задач. При этом достовер-



В. Я. Дзюзер

E-mail: vdzuser@yandex.ru

ность полученных результатов в значительной мере зависит от адекватности модели физическим условиям функционирования прототипа. Опыт показывает, что для анализа тепловой работы стекловаренных печей представляется эффективным применение зональных моделей, формализованных системой нелинейных алгебраических уравнений. Их структура учитывает не только особенности теплогенерации и тепловых аспектов технологии стекловарения, но и трехмерную геометрию рабочего пространства [2].

В качестве объекта исследования выбрана регенеративная стекловаренная печь с подковообразным пламенем производительностью $P_n = 3,7$ кг/с (320 т/сут). Площадь варочного бассейна $109,65 \text{ м}^2$ ($12,9 \times 8,5$ м); удельный съем стекломассы $2,92 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Топливо — природный газ с низшей рабочей теплотворной способностью $33778 \text{ кДж}/\text{м}^3$. При удельной затрате теплоты $q_{уд} = 4,187 \text{ МДж}/\text{кг}$ и температуре подогрева воздуха $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ суммарный приход теплоты в печь равен $24,7 \text{ МВт}$.

Геометрическая аппроксимация рабочего пространства печи (рис. 1) выполнена в виде параллелепипеда. По длине рабочее пространство разбито на 5 расчетных участков (I–V) с координатами x_0, x_1, \dots, x_5 , равными $0, 3,01, 6,02, 9,03, 10,965, 12,9$ м соответственно. Заданная протяженность участков позволяет достаточно четко отобразить состояние поверхности ванны, обусловленное плавлением куч шихты. Прежде всего отметим, что отношение суммарной длины участков I–III к общей длине ванны отвечает практическим представлениям о соотношении протяженности зон варки и осветления.

Разделение зоны варки (участки I–III) на три равные части длиной $3,01$ м каждая позволяет выделить участки поверхности ванны, занятые шихтой (I), шихтой и рафинажной пеной (II) и рафинажной пеной (III). Зона осветления (участ-

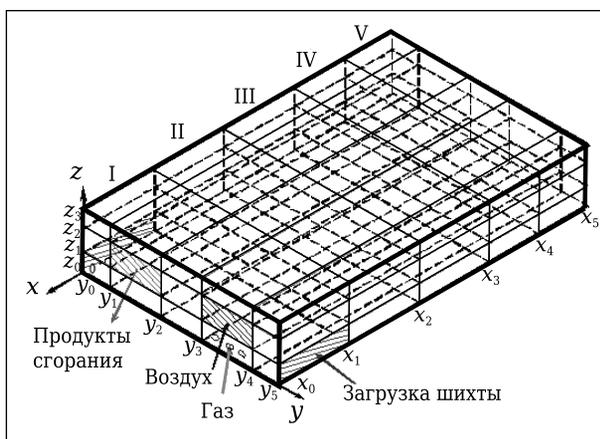


Рис. 1. Аппроксимированная геометрическая модель рабочего пространства стекловаренной печи с подковообразным пламенем: I–V — расчетные участки

ки IV и V) разбивается на две равные части по $1,935$ м каждая, одну из которых можно отнести к участку максимального нагрева поверхности ванны, другую — к участку «чистого» зеркала стекломассы. Приведенное разбиение рабочего пространства модели по оси x представляется также весьма удобным для задания аэродинамического контура факела и выгорания топлива по его длине [2]. Для их отображения поперечное сечение параллелепипеда разбивается на 5 зон по оси y и на 3 по оси z . Координаты зон по ширине и высоте рабочего пространства: y_0, y_1, \dots, y_5 равны $0, 1,15, 3,35, 5,15, 7,35, 8,5$ м, z_0, z_1, \dots, z_3 равны $0, 0,85, 1,70$ и $2,3$ м соответственно. Приведенное расчленение поперечного сечения рабочего пространства позволяет достаточно реалистично задать условия ввода газа и воздуха в печь, а также настильное движение потока продуктов сгорания топлива. Расчет внешнего теплообмена выполнен при оптимальной длине факела, равной длине рабочего пространства [2].

Таким образом, рабочее пространство печи, включая поверхность стекломассы, представлено в виде 75 объемных и 110 поверхностных зон. Последние подразделяются на поверхности с граничными условиями I (adiaбатические поверхности), II и III рода. К адиабатическим (виртуальным) поверхностям (на рис. 1 заштрихованы) относятся влеты горелочных устройств и проемы в продольных стенах, предназначенные для загрузки шихты и боя. На отапливаемой стороне печи температура этих поверхностей принята равной $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, на отводящей стороне — $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Для огнеупорной футеровки рабочего пространства граничные условия III рода задаются коэффициентом теплопередачи, равным 1 и $2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ для свода и боковых стен соответственно. Для поверхностных зон стекломассы граничные условия II рода заданы плотностью результирующего теплового потока, равного относительной доле технологически обусловленных затрат теплоты на стекловарение Q_t , кВт. Величина Q_t включает затраты теплоты на стеклообразование, а также на нагрев первичного расплава и вторичного боя стекла до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q_t = P_n [G_{ш} (q_{\Sigma} + q_1 + q_2 + q_3 + q_4) + q_6], \quad (1)$$

где $G_{ш}$ — расход шихты на 1 кг стекломассы, кг/кг; q_{Σ} — суммарный тепловой эффект реакций стеклообразования на 1 кг шихты, кДж/кг; q_1, q_2, q_3, q_4 — затраты теплоты на испарение влаги, нагрев первичного расплава (от температуры плавления $665,5 \text{ }^\circ\text{C}$), нагрев продуктов дегазации (до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$) и плавление стекла соответственно, кДж/кг; q_6 — затраты теплоты на нагрев боя, вводимого для варки 1 кг стекломассы, кДж/кг.

Расчет компонентов в формуле (1) выполнен для химического состава зеленого стекла при 30 %-ной доле боя в шихте влажностью 4 %: $G_{ш} = 0,812 \text{ кг}/\text{кг}$, $q_{\Sigma} = 355,0$, $q_1 = 100,6$, $q_2 = 1715,0$, $q_3 =$

= 409,3, $q_4 = 278,7$ и $q_6 = 599,9$ кДж/кг. Величина $Q_r = 10808,0$ кВт распределяется по расчетным участкам I–III в соотношении 40, 40 и 20 %, что соответствует плотности результирующего теплового потока для поверхностных зон стекломассы 169,0, 169,0 и 84,5 кВт/м².

Результаты расчета зональных температур поверхностей (с погрешностью ± 4 %) аппроксимируются бикубическими непрерывными функциями. Для этой цели используется стандартная программа Maple [2]. Визуализация аппроксимирующих функций выполняется в виде двумерного поля изотерм (рис. 2–5). Для футеровки определяются максимальная (локальная) температура $t_{\max(F)}$, °С, и ее геометрические координаты, а также среднеинтегральная температура поверхности $t_{\text{cp}(F)}$, °С (см. таблицу).

Применим данные, полученные при анализе эффективности ранее разработанной футеровки рабочего пространства высокопроизводительной стекловаренной печи [1, 3]. Для структуры футеровки свода и боковых стен предельная температура применения равна 1620 и 1640 °С соответственно, что превышает $t_{\max(F)}$ для футеровки инновационной печи. При $t_{\text{cp}(F)}$ удельный тепловой поток в окружающую среду равен 601,6, 581,0 и 584,0 Вт/м² соответственно для свода, продольной и торцевой боковых стен. Таким образом, уровень потерь теплоты через футеровку инновационной печи соответствует требованиям к энергоэффективности печных ограждений.

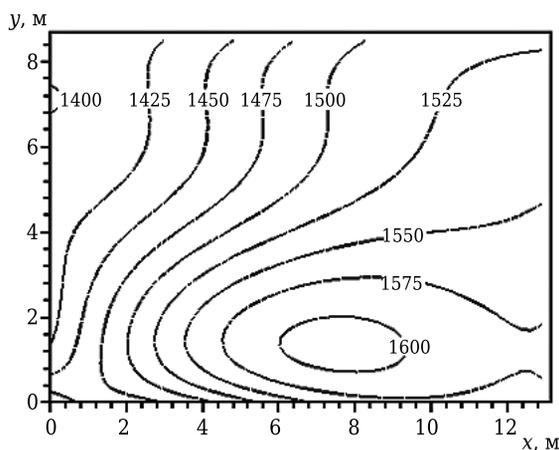


Рис. 2. Поле температур, °С, свода рабочего пространства

Максимальная и среднеинтегральная температуры поверхности, °С

Поверхность	$t_{\max(F)}$	$t_{\text{cp}(F)}$
Свода	1608,4 ($x = 7,57, y = 1,34$)	1512,6
Продольной стены (отопливаемой)	1596,6 ($x = 8,76, z = 1,36$)	1548,3
Торцевой стены (у потока)	1622,2 ($y = 8,22, z = 0$)	1553,2

Для поверхности стекломассы двумерное аппроксимирующее уравнение приводится к одномерному виду:

$$t_{\text{cp}(B)} = 1252,0 + 82,44x - 24,19x^2 + 3,46x^3 - 0,16x^4, \quad (2)$$

где $t_{\text{cp}(B)}$ — средняя по ширине ванны температура поверхности стекломассы, °С.

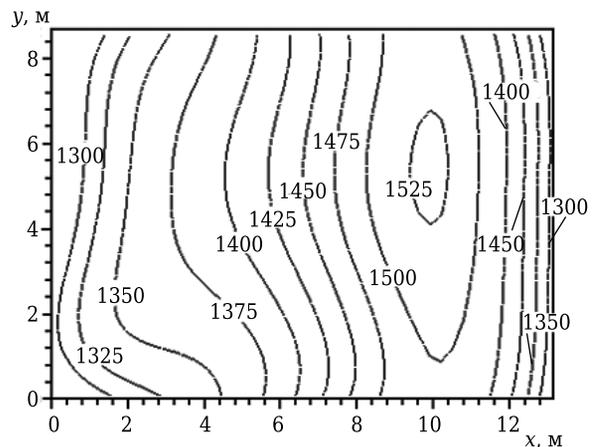


Рис. 3. Поле температур, °С, поверхности ванны

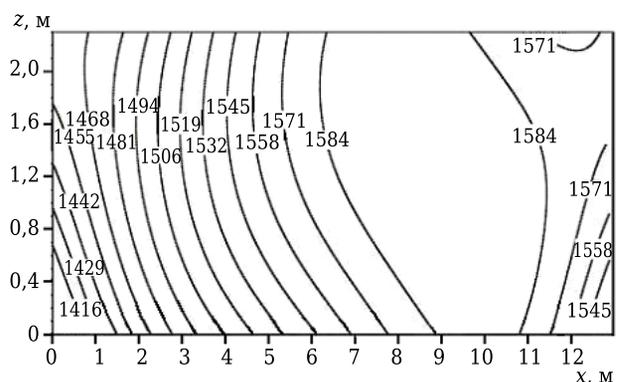


Рис. 4. Поле температур, °С, на поверхности продольной стены рабочего пространства на отопливаемой стороне печи

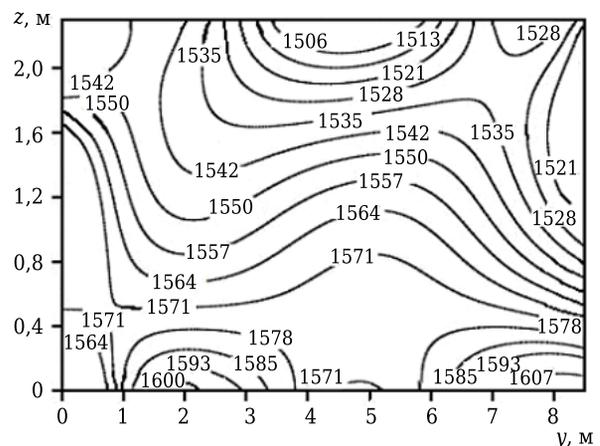


Рис. 5. Поле температур, °С, на поверхности торцевой стены рабочего пространства (у протока)

Анализ полинома (2) показывает, что максимальное значение $t_{cp(B)} = 1517,3$ °С находится в точке с координатой $x = 9,9$ м. Средняя температура поверхности ванны в зонах варки и осветления равна 1404,8 и 1426,6 °С соответственно. Полученные данные позволяют рассчитать граничные условия для расчета футеровки ограждающих поверхностей варочного бассейна [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности

Библиографический список

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

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

2. **Дзюзер, В. Я.** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей : монография / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.

предусматривает определение представительных температур, характеризующих нагрев печных ограждений. Среднеинтегральная и максимальная температуры всех конструктивных элементов футеровки могут быть определены по результатам математического моделирования внешнего теплообмена в рабочем пространстве печи.

* * *

Статья написана по результатам исследований, проводимых в рамках реализации и за счет средств Программы повышения конкурентоспособности «5-100-2020».

3. **Дзюзер, В. Я.** Разработка теплоизолированного свода высокопроизводительной стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 27–31.

Dzyuzer, V. Ya. Development of a heat insulated roof of a high-capacity glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 306–310. ■

Получено 14.07.15

© В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

June 26 – 30, 2016	Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel Toronto, Ontario Canada
9 th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – HTCMC 9	Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development – GFMAT 2016
<h2>HTCMC 9 – 9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам</h2> <p>26–30 июня 2016 г. г. Торонто, Канада</p> <p>Темы:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Моделирование и конструирование новых материалов и процессов • Проектирование и разработка современных керамических волокон в композитах: симпозиум в честь профессора R. Naslain • Инновационный дизайн, передовые обработки и технологии производства • Материалы для экстремальных условий: сверхвысокотемпературная керамика и наноламинированные тройные карбиды и нитриды (MAX-фазы) • Полимерные производные керамики и композитов • Расширенные тепловые и экологические барьерные покрытия: обработка, свойства и применение • Термомеханическое поведение и производительность композитов • Керамическая интеграция и добавки в технологии производства • Компонент тестирования и оценка композитов • Энергетика в аэрокосмической промышленности: проблемы и возможности <p style="text-align: center;">www.ceramics.org</p>	

Н. А. Федосова, д. т. н. Э. М. Кольцова, к. т. н. Н. А. Попова,
д. т. н. Е. В. Жариков, д. т. н. Е. С. Лукин (✉)

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

УДК 546.830.055(02)7

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ

Методом искрового плазменного спекания получен нанокомпозит на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, армированный многостенными углеродными нанотрубками в количестве до 50 об. %. Разработана математическая модель изменения пористости во время процесса спекания. Модель учитывает физико-химическую сущность явлений, протекающих в процессе искрового плазменного спекания. На основе экспериментальных исследований и математического моделирования найден оптимальный режим спекания, позволяющий получать композит с нулевой пористостью и объемным содержанием углеродных нанотрубок до 50 об. %.

Ключевые слова: композиционный материал, керамика, оксид алюминия, углеродные нанотрубки, искровое плазменное спекание, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из тугоплавких неорганических соединений обладают высокой термостойкостью, жаропрочностью, химической инертностью, твердостью, электроизоляционными и другими ценными свойствами. Они получили широкое распространение в качестве основы для защитных покрытий, теплоизоляционных и конструкционных материалов. Особенно актуально применение керамических материалов для изготовления лопаток турбин, роторов и других теплонагруженных деталей, которые должны обладать высоким сопротивлением внешним нагрузкам. Использование керамики в качестве конструкционного материала сопряжено с необходимостью уменьшения ее хрупкости. Для решения этой задачи могут применяться различные виды упрочняющих агентов. Керамическая матрица обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в заполнителе, армирующий элемент матрицы воспринимает основную долю механической нагрузки. Тип используемого агента зависит от природы керамической матрицы и целевых свойств конечного композиционного материала. Из литературных источников известны такие типы армирующих частиц, как волокнистые (волокна, нитевидные кристаллы или «усы»), слоистые (пленки, пластинки, слоистые наполнители), дисперсно-армированные (тонко-

дисперсные частицы). Наиболее успешно армирование керамических матриц происходит при использовании углеродного волокна или углеродных нанотрубок [1].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические структуры, состоящие из одного или нескольких графеновых слоев. Их диаметр колеблется от 0,7 до 100 нм и больше, в длину они могут достигать двух десятков сантиметров [2]. Благодаря отношению длины к диаметру и присущей им высокой прочности (до 1 ТПа) они могут эффективно принимать нагрузку на себя, повышая общие показатели прочности композиционного материала. При этом могут реализоваться различные механизмы упрочнения, включая разрыв волокна, вытягивание волокна и скрепление трещин в композите мостиками из УНТ [3]. Композиционные керамические материалы, армированные углеродными нанотрубками, не только показывают превосходные механические и анизотропные свойства, но и имеют более низкую плотность по сравнению с этим показателем чистой керамики. Однако использование такого типа упрочняющего агента сопряжено с рядом сложностей, среди которых можно отметить трудность получения однородной дисперсии углеродных нанотрубок во всем объеме композита и их химическую неустойчивость при высокотемпературном воздействии во время спекания. Для сохранения структуры нанотрубок во время спекания необходимо проводить его в вакууме или инертной среде, чтобы избежать нежелательного окисления структуры.

Для спекания керамических изделий чаще всего используют методы горячего прессования,



Е. С. Лукин

E-mail: lukin.1938@mail.ru

горячего изостатического прессования и метод вакуумного спекания без приложения давления. Среди недостатков этих методов следует отметить возможное механическое повреждение углеродных нанотрубок при использовании давления на прессовку композиционного материала. Достаточно большие энергетические и временные затраты в процессе спекания, который может длиться до 20 ч, и необходимость использования высоких температур (1700–1800 °С) также являются отрицательными факторами упомянутых традиционных методов спекания. В последнее десятилетие для получения высокоплотных керамических композиционных материалов все чаще используют новую технологию спекания, которая получила название искрового плазменного спекания.

Искровое плазменное спекание — это технология спекания, в которой используется импульсный постоянный электрический ток и быстрый нагрев (до 1000 °С/мин) при дополнительном использовании сжимающего давления около 1 МПа. Процесс основан на явлении электрического искрового разряда: высокая энергия, низкое напряжение импульсного тока генерируют искровую плазму при исключительно высоких локальных температурах между частицами (до 10000 °С), что приводит к мгновенной тепловой и электролитической диффузии. За счет высоких локальных температур общая температура искрового плазменного спекания оказывается на 200–500 °С ниже, чем при применении традиционных методов спекания. Процессы испарения, плавления и спекания завершаются за короткий период времени (примерно 5–20 мин), который включает также период повышения температуры и температурную выдержку. Используемый способ ввода энергии позволяет получать высокие скорости нагрева и охлаждения, что увеличивает уплотнение материала вследствие активизации диффузионного механизма роста зерна. Внутренние свойства частиц порошка в конечном плотном изделии сохраняются.

Искровое плазменное спекание отличается неравномерным распределением тепла по всему объему порошковой прессовки, тепловая энергия воздействует на частицы в тех местах, где требуется энергия для процесса спекания, а именно в точках контакта частиц порошка. Этот факт наряду с коротким временем процесса приводит к тому, что спекание сопровождается меньшим ростом зерна [4].

Цель настоящей работы — оптимизация параметров спекания для получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для приготовления исходного композитного порошка использовали порошок Al_2O_3 , легированный

MgO (0,25 мас. %), и многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные полупромышленным газофазным пиролизом метан-водородной смеси на подложке катализатора $(Fe_{0,45}Co_{0,15}Al_{0,40})_2O_3$ [5]. В процессе получения композитного порошка углеродные нанотрубки диспергировали в водном растворе поливинилового спирта с использованием ультразвуковой обработки. Гомогенное распределение нанотрубок в объеме матрицы оксида алюминия достигалось интенсивным перемешиванием в планетарной мельнице. Содержание нанотрубок в высушенном гранулированном композитном порошке варьировали от 0 до 50 об. %.

Искровое плазменное спекание исходного керамического порошка проводили на установке HP D 25 (FCT Systeme GmbH — Spark Plasma Sintering Furnace type HP D 25, Германия). Давление, рабочую атмосферу, скорость нагрева, температуру обжига и продолжительность выдержки задавали с помощью программы. Скорость нагрева варьировали от 200 до 380 °С/мин, максимальная температура спекания для различных заготовок составила 1500–1600 °С. Время изотермической выдержки при максимальной температуре 3 мин и давление 20 кН не изменяли. Более подробное описание получения образцов композита методом искрового плазменного спекания представлено в работе [6]. Параметры режимов спекания и экспериментальные данные, полученные при определении пористости композитов и используемые в дальнейшем для компьютерного моделирования, приведены в табл. 1.

Для композитов с различным содержанием УНТ и пористостью была определена величина предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$: 1) содержание УНТ 10 %, пористость 0 %, $\sigma_{изг}$ 485 МПа; 2) содержание УНТ 20 %, пористость 1,8 %, $\sigma_{изг}$ 455 МПа; 3) содержание УНТ 30 %, пористость 4 %, $\sigma_{изг}$ 390 МПа.

Таблица 1. Температурные режимы искрового плазменного спекания и результаты определения пористости образцов композита

Образец (режим спекания)	Содержание УНТ, об. %	Скорость нагрева, °С/мин	Время нагрева, с	Температура выдержки, °С	Пористость, %
1	50	350	180	1500	3,06
2	50	367	180	1550	0,26
3	50	383	180	1600	0,26
4	30	200	315	1500	10,33
5	30	200	330	1550	3,21
6	30	200	345	1600	0
7	20	300	210	1500	5,78
8	20	300	220	1550	2,12
9	20	300	230	1600	0
10	0	300	210	1500	6,98
11	0	367	180	1550	0,11
12	0	200	345	1600	0

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Физико-механические свойства композитов существенно зависят от их пористости. Построим математическую модель искрового плазменного спекания, опираясь на уравнение изменения пористости композита, учитывающее физико-химическую сущность процессов, протекающих при спекании: скорость и температуру нагрева, продолжительность выдержки при максимальной температуре нагрева, содержание УНТ в композите.

Для описания процесса уменьшения пористости при спекании введем функцию распределения пор по размерам $f(t, l)$, где t — время, l — диаметр поры. Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени t . Запишем основное уравнение, описывающее процесс зарастания пор:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0; \quad t \in [0; T]; \quad l \in [0; L], \quad (1)$$

где $f(t, l)$ — функция распределения пор по размерам; t — время процесса; η — скорость зарастания поры; l — диаметр поры.

Для решения уравнения (1) использовали разработанную нами абсолютно устойчивую схему разностной аппроксимации — «Z-схему». Схема имеет второй порядок аппроксимации по времени t и диаметру поры l [6]. Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (2)$$

где Δt — шаг по времени; Δl — шаг по координате (размеру поры); n — индекс, отвечающий за шаг по времени; j — индекс, отвечающий за шаг по координате. Разностная схема (2) является неявной, и в силу абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения $\Delta t / \Delta l$.

В сочетании с «Z-схемой» использовали начальное условие и правое граничное условие:

$$f(t = 0, l) = f^0(l); \quad f(t, l = L) = 0. \quad (3)$$

Исходное распределение пор по размерам $f^0(l)$ задаем согласно закону нормального распределения при разбросе по диаметру поры l от 0 до 10 мкм и общей исходной пористости 34 %. Правое граничное условие соответствует отсутствию пор максимального диаметра (L).

Процесс искрового плазменного спекания разделен на две стадии: нагрева и температурной выдержки. Скорость зарастания поры на первой стадии зависит от текущего диаметра поры l , скорости нагрева ($\Delta T / \Delta t$), текущей температуры T и объемной доли введенных углеродных нанотрубок V_{cnt} :

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}; \quad k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T; \quad a_1 = a_{10} + b_{10} V_{cnt} + c_{10} V_{cnt}^2, \quad (4)$$

где $m_1, b_1, c_1, a_{10}, b_{10}, c_{10}$ — кинетические константы первой стадии процесса спекания.

Движущей силой процесса зарастания поры является скорость нагрева в процессе искрового плазменного спекания $\Delta T / \Delta t$ (T — температура), параметр m_1 характеризует степень отклонения системы от равновесия в процессе искрового плазменного спекания, k_1 — кинетический параметр, отражающий влияние размера поры, текущей температуры процесса и объемной доли введенных УНТ на скорость зарастания поры.

Скорость зарастания поры на второй стадии процесса искрового плазменного спекания (выдержки) имеет вид:

$$\eta_2 = k_2 (T_{max} - T_{kr})^{m_2}; \quad k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3}; \quad a_2 = a_{20} + b_{20} V_{cnt} + c_{20} V_{cnt}^2, \quad (5)$$

где $m_2, b_2, a_{20}, b_{20}, c_{20}$ — кинетические константы второй стадии процесса спекания.

Движущей силой процесса зарастания поры на стадии выдержки является разность температур $T_{max} - T_{kr}$, где T_{kr} — температура переходного состояния при спекании композита, $T_{kr} = 1200$ °С; m_2 — параметр, характеризующий степень отклонения системы от неравновесного состояния; k_2 — кинетический параметр, характеризующий влияние размера поры на скорость зарастания.

Для использования разностной схемы (2), (3) для определения плотности распределения пор по размерам и пористости композита уравнение математической модели (1) и выражения для скоростей роста η приводились к безразмерному виду по соотношениям:

$$f' = \frac{f}{f_0}, \quad \eta' = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad t' = \frac{t}{t_0}, \quad l' = \frac{l}{l_0}, \quad T' = \frac{T}{T_0}, \quad (6)$$

где индекс 0 соответствует принятому характерному значению параметра: $f_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-1}$, $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$, $t_0 = 200 \text{ с}$, $l_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $T_0 = 200$ °С.

Значения кинетических констант определяли в два этапа: предварительная оценка констант и уточнение значений с помощью генетического алгоритма. Предварительную оценку проводили аналитически, уточнение — с помощью разработанной компьютерной программы. Критерием подбора констант являлась величина относительной ошибки при расчете конечной пористости ε для каждого образца $\left| \frac{\varepsilon_{\text{экс}} - \varepsilon_{\text{расч}}}{\varepsilon_{\text{экс}}} \right|$. Пористость ε , %, в момент времени t рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \left(\int_0^L \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{l}{2} \right)^3 f(l, t) \right) dl \right) \cdot 100. \quad (7)$$

Сопоставление результатов расчета пористости после второй стадии процесса искрового плазменного спекания и экспериментальных данных приведено в табл. 2.

Соответствие расчетных и экспериментальных данных хорошее. Кинетические параметры m_1, m_2 в соотношениях (4), (5), показывающие

степень отклонения системы от равновесия, для первой и второй стадии равнялись 5 и 6, что является характеристикой сильной нелинейности в соотношениях между движущими силами и потоками в процессе искрового плазменного спекания. Для кинетических параметров $k_1 = a_1 + b_1\sqrt{T}^3 + c_1T$; $k_2 = a_2 + b_2\sqrt{T}^3$ в соотношениях (4), (5) константы b_1, b_2 принимали значения 0,8 и 2,7, что свидетельствует о том, что в процессе спекания поры больших размеров зарастают с большей скоростью, чем поры меньших размеров.

На рис. 1 показаны изменения функции распределения пор по размерам в начальный момент времени и после первой и второй стадий искрового плазменного спекания, полученные в результате моделирования для образцов 4 (содержание УНТ 30 %, скорость нагрева 200 °С/мин, время нагрева 5 мин, максимальная температура выдержки 1500 °С) и 3 (содержание УНТ 50 %, скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, максимальная температура выдержки 1600 °С).

При меньших скоростях нагрева и меньших температурах выдержки наиболее вероятный размер пор уменьшается при спекании от 5 до 3 мкм, при больших скоростях нагрева и более высокой температуре выдержки — от 5 до 0,1 мкм, что соответствует (при использовании соотношения (6) для вычисления пористости композита) значениям пористости 10,33 % для образца 4 и 0 % для образца 3.

Далее был проведен вычислительный эксперимент: моделировали режимы спекания, соответствующие режимам спекания образцов 1–9 (см. табл. 1). Для каждого режима спекания варьировали объемное содержание УНТ от 0 до 50 об. %.

Результаты вычислительного эксперимента: при режиме спекания 3 (скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, температура выдержки 1600 °С) все образцы с содержанием УНТ от 0 до 50 об. % (0, 10, 20, 30, 40, 50) имеют конечную пористость 0 %; при режиме спекания 9 (скорость нагрева 300 °С/мин, время нагрева ~4 мин, температура выдержки 1600 °С) образцы с

Таблица 2. Сравнение результатов определения пористости на основе математического моделирования и экспериментальных исследований процесса искрового плазменного спекания

Образец (см. табл. 1)	Содержание углеродных нанотрубок, об. %	Значение пористости, %	
		экспериментальное	расчетное
1	50	3,05	3,06
2	50	0,26	0,14
3	50	0,26	0
4	30	10,33	10,02
5	30	3,21	2,14
6	30	0	0,01
7	20	5,78	5,84
8	20	2,12	1,20
9	20	0	0
10	0	6,98	7,07
11	0	0,11	0,99
12	0	0	0,23

содержанием УНТ до 35 об. % имеют пористость 0 %; при режиме спекания 6 (скорость нагрева 200 °С/мин, время нагрева ~6 мин, температура выдержки 1600 °С) образцы с содержанием УНТ до 30 об. % имеют пористость 0 %. Во всех остальных режимах спекания (1, 2, 4, 5, 7, 8) ни при каком содержании УНТ пористость образцов не достигала нулевого значения.

Таким образом, лучшим режимом спекания, обеспечивающим практически нулевую пористость для образцов, не содержащих УНТ и содержащих УНТ от 10 до 50 об. %, является режим 3 (скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, температура выдержки 1600 °С).

На рис. 2 показано изменение пористости для режимов спекания 3, 6 и 9, полученное на основе математического моделирования. Можно заключить, что основное изменение пористости происходит на первой стадии процесса спекания, причем для режима 3 в большей мере, чем для режима 9, из-за более высокого темпа нагрева. Для режима 6 основное изменение пористости происходит на

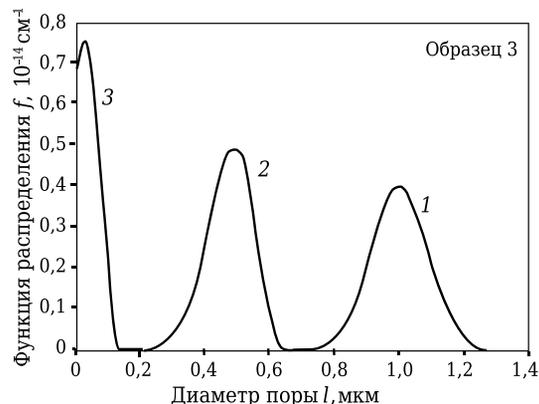
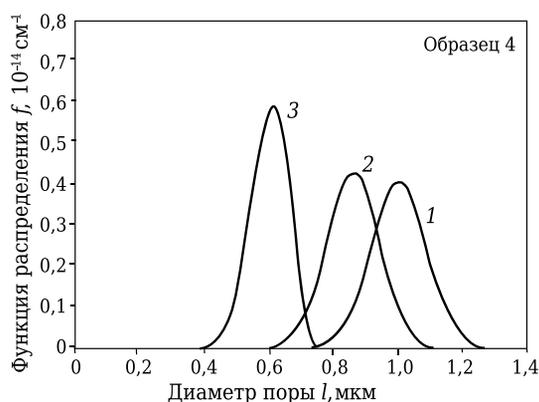


Рис. 1. Распределение пор по размерам: 1, 2, 3 — начальный момент времени, конец первой стадии спекания и конец второй стадии спекания соответственно

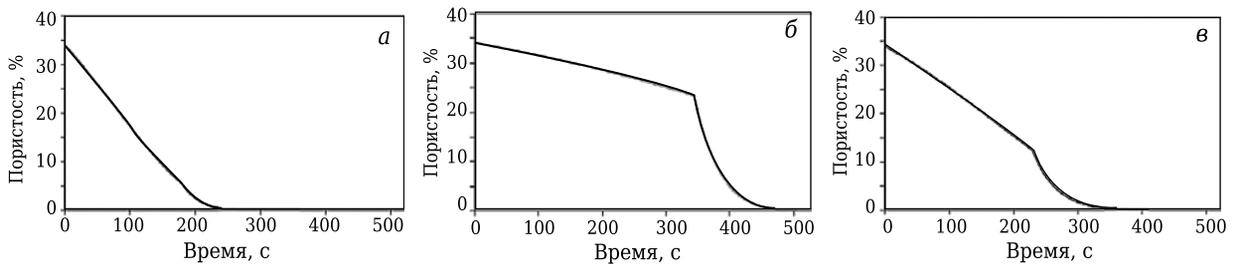


Рис. 2. Изменение пористости во времени при искровом плазменном спекании для различных режимов спекания: а — режим 3; б — режим 6; в — режим 9

второй стадии спекания из-за более низкой, чем для режимов 3 и 9, скорости нагрева.

Результаты экспериментальных исследований показали, что для образца с содержанием УНТ 10 об. % и нулевой пористостью, полученного методом искрового плазменного спекания, предел прочности при изгибе составил $485 \pm 5,0$ МПа, в то время как при спекании в вакууме композита, армированного 30 об. % УНТ [8], составлял 350–400 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного плазменного спекания получены образцы нанокompозита на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, армированного углеродными нанотрубками в количестве до 50 об. %. Разработана математическая модель искрового плазменного спекания, учитывающая изменение пористости на двух стадиях спекания: первой — импульсного нагрева и второй — выдержки при максимальной температуре. Разработана неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру, с помощью которой полу-

чены численные значения распределения пор по размерам в любые моменты процесса искрового плазменного спекания. Определены термодинамические движущие силы и потоки в процессе импульсного плазменного спекания. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных по пористости композита определены параметры математической модели. Показано, что соотношения между потоками и движущими силами процесса импульсного плазменного спекания являются существенно нелинейными. На основе экспериментальных исследований и проведения вычислительного эксперимента определен оптимальный режим спекания: скорость нагрева 383 °С/мин, время нагрева 3 мин, максимальная температура выдержки 1600 °С. При оптимальном режиме спекания получен нанокompозит с нулевой пористостью, содержанием УНТ от 0 до 50 об. % и достижением предела прочности при изгибе 485 МПа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 14-19-00522.

Библиографический список

1. **Johann, Cho.** Shaffer ceramic matrix composites containing carbon nanotubes / *Cho Johann, R. Voccaccini Aldo, S. P. Milo* // *J. Mater. Sci.* — 2009. — Vol. 44. — P. 1934–1951.
2. **Wang, X.** Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates / *X. Wang, Q. Li, J. Xie* [et al.] // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9, № 9. — P. 3137–3141.
3. **Riggs, J. E.** Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes / *J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll* [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, № 30. — P. 7071–7076.
4. **Благовещенский, Ю. В.** Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами / *Ю. В. Благовещенский, К. В. Ван, А. А. Володин* [и др.] // *Композиты и наноструктуры.* — 2010. — № 1. — С. 30–39.
5. **Гаврилов, Ю. В.** Синтез углеродных нанотрубок с малым числом слоев каталитическим пиролизом метана и кинетика их накопления / *Ю. В. Гаврилов, Н. А. Федосова, П. П. Файков* [и др.] // *Журн. физ. хим.* — 2007. — Т. 81, № 9. — С. 1686–1691.
6. **Федосова, Н. А.** Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания / *Н. А. Федосова, П. П. Файков, Н. А. Попова* [и др.] // *Стекло и керамика.* — 2015. — № 1. — С. 14–17.
7. **Кольцова, Э. М.** Новый метод разностной аппроксимации решения для задач механики сплошных сред / *Э. М. Кольцова, Н. А. Федосова, Ю. А. Балашкина* // *Успехи в химии и химической технологии* : сб. науч. тр. Т. XXVIII, № 1 (150). — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. — С. 64–66.
8. **Федосова Н. А.** Влияние природы углеродных нанотрубок на структуру и прочность керамического композита / *Н. А. Федосова, П. П. Файков, Н. А. Попова* [и др.] // *Стекло и керамика.* — 2014. — № 4. — С. 22–26. ■

Получено 26.10.15

© Н. А. Федосова, Э. М. Кольцова, Н. А. Попова, Е. В. Жариков, Е. С. Лукин, 2015 г.

Д. т. н. И. Д. Кашеев¹, к. т. н. К. Г. Земляной¹ (✉), С. А. Поморцев²,
А. А. Ряблова², Ю. А. Борисова³

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

² ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

³ ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия

УДК 666.762.81-494:[666.762.32:621.746.329

АРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫМИ ВОЛОКНАМИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Рассмотрена возможность применения углеродных волокон как армирующего элемента в структуре периклазоуглеродистых огнеупоров. Приведены результаты лабораторных исследований.

Ключевые слова: углеродные волокна, армирование, периклазоуглеродистые огнеупоры, прочность, термостойкость.

В настоящее время углеродные волокна интенсивно разрабатываются в связи с демонстрируемыми ими высокими значениями модуля упругости и прочности и широким использованием в конструкционных материалах в качестве армирующих наполнителей. Композиты с полимерными матрицами по техническим характеристикам (прочности, модулю упругости, термостойкости) превосходят другие углеродные композиты [1].

Введение волокон в огнеупорную шихту обеспечивает трехмерное объемное упрочнение и повышение долговечности материала, снижение усадки в процессе термообработки, в результате чего значительно возрастают трещиностойкость и ударная вязкость и, как следствие, увеличивается стойкость огнеупоров [2–4].

Исходными материалами для проведения лабораторных исследований служили* плавный периклаз, содержащий не менее 97 мас. % MgO, в количестве 88–91 %; углеродные волокна ВМН-4 (ТУ 48-20-155–90), графит ГЭ-1 (ГОСТ 17022) и этиленгликоль (ГОСТ 19710) 1,3 %; СФП марки Р-050 (ТУ 6-05751768-35–94) 3,0 %. Содержание графита и волокон в шихтах изменяли в соответствии с таблицей. Длина волокон находилась в пределах от 0,9 до 4 мм с преобладающим размером 0,92 мм (рис. 1).

Для исследований были изготовлены образцы диаметром 50 и высотой 40 мм. Волокна вво-

дили в шихту в количестве 0,05 и 0,2 % двумя способами:

– путем предварительного перемешивания в этиленгликоле с последующим введением в периклазографитовую шихту (составы 1–8);

– введением в сухом виде в периклаз, увлажненный этиленгликолем (составы 9, 10).

Содержание графита в шихте изменяли от 4,0 до 7,0 мас. %.

Подготовку формовочной массы производили в лабораторном планетарном смесителе R02. Общая продолжительность подготовки формовочной массы составляла не менее 15 мин. Массу выдерживали в течение 2 ч, затем из нее на гидравлическом лабораторном прессе под давлением 150 МПа изготовляли образцы цилиндрической формы. Спрессованные образцы подвергали термообработке в воздушной среде при 220 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 120 мин. На образцах определяли сравнительные показатели после термообработки, коксующего обжига и термических испытаний.



Рис. 1. Углеродистые волокна. Свет косой, отраженный. ×20

* Состав периклазоуглеродистых образцов соответствует содержанию компонентов в шихте изделий для футеровки сталеразливочного ковша.



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

Для оценки эксплуатационных свойств образцы подвергали восстановительному обжигу (кокующий обжиг) при 1000 °С и окислительным обжигам при 1200 °С в течение 5 ч и при 1450 °С в течение 2 ч.

Испытания проводили следующим образом: образцы нагревали в воздушной среде до 1200 °С с выдержкой 5 ч, затем охлаждали. Окисляемость определяли по степени изменения массы образца.

Для определения величины обезуглероженного слоя образцы распиливали по оси цилиндра и определяли общую площадь распила S_1 и площадь науглероженной зоны S_2 . Долю обезуглероженного слоя D_0 вычисляли по формуле

$$D_0 = (S_1 - S_2) / S_1.$$

Для определения термостойкости образец помещали в печь с инертной средой при 1300 °С и выдерживали 10 мин, затем охлаждали на воздухе в течение 10 мин. Циклирование проводили до потери 20 % массы образца.

Составы шихт и качественные показатели лабораторных образцов представлены в таблице.

Анализ полученных данных (см. таблицу) показывает, что при введении углеродных волокон повышается предел прочности при сжатии периклазоуглеродистых образцов с 57,5 до 80,0 МПа, при этом содержание графита в шихте может быть уменьшено с 7,0 до 4,0 мас. % — соответственно составы 1 и 8. Увеличение количества волокна в шихте с 0,05 до 0,2 мас. % не вызывает пропорционального повышения показателей образцов до коксования.

После коксующего обжига увеличивается пористость образцов до 14,6 %, т. е. почти в 3 раза, предел прочности при сжатии снижается с 57,5 до 25,9 МПа (состав 1). Общая тенденция снижения прочности наблюдается в образцах всех остальных составов шихт в таком же соотношении, но при уменьшении концентрации графита предел прочности при сжатии возрастает с 25,9 до 34,8 МПа, причем содержание углеродистых волокон практически не отражается на величине предела прочности при сжатии образцов.

При сухом способе введения волокон (составы 9 и 10) повышения прочности образцов после коксующего обжига в отличие от предыдущих опытов не получено, несмотря на увеличение прочности в сравнении с этим показателем контрольного образца 11-К.

Термическая стойкость образцов с введением углеродных волокон повышается с 9 (состав 1) до 13 (состав 8) теплосмен при концентрации волокон 0,2 мас. %.

Исследовано влияние термической обработки периклазоуглеродистых образцов составов 11-К, 4, 8 и 9 (рис. 2) на изменение их размеров. Введение углеродистых волокон заметно отра-

Свойства образцов, изготовленных с использованием опытных волокон

Состав (образец)	Массовая доля компонентов в составе шихты, %		Термостойкость, теплосмены	Окисляемость, %	Доля обезуглероженного слоя, %	Качественные показатели					
	волокон	графита				до коксования			после коксования		
						открытая пористость, %	кажущаяся плотность, г/см ³	предел прочности при сжатии, МПа	открытая пористость, %	кажущаяся плотность, г/см ³	предел прочности при сжатии, МПа
11-К	0,0	7,0	9	7,4	68,4	5,5	2,97	57,5	13,8	2,89	25,9
1	0,05	7,0	Не опр.	8,6	70,1	5,3	2,90	57,5	14,1	2,90	23,3
2	0,20	7,0	»	9,0	70,8	5,5	2,97	58,3	14,6	2,88	22,5
3	0,05	6,0	»	7,0	68,5	4,6	3,02	67,4	13,1	2,94	28,7
4	0,20	6,0	»	7,6	68,5	5,5	2,99	63,7	13,8	2,91	28,2
5	0,05	5,0	»	7,0	69,7	4,8	3,00	76,0	13,4	2,93	28,2
6	0,20	5,0	12	7,3	68,7	5,2	3,01	73,5	13,9	2,93	28,2
7	0,05	4,0	Не опр.	5,8	70,5	5,3	3,03	80,0	13,1	2,97	34,8
8	0,20	4,0	13	6,2	68,3	5,0	3,03	78,7	13,7	2,95	36,2
9*	0,05	4,0	Не опр.	6,1	74,2	5,6	3,03	82,6	13,3	2,97	28,9
10*	0,20	4,0	12	6,4	72,5	5,4	3,03	76,5	13,7	2,95	31,1

* Добавка волокон в сухом виде.

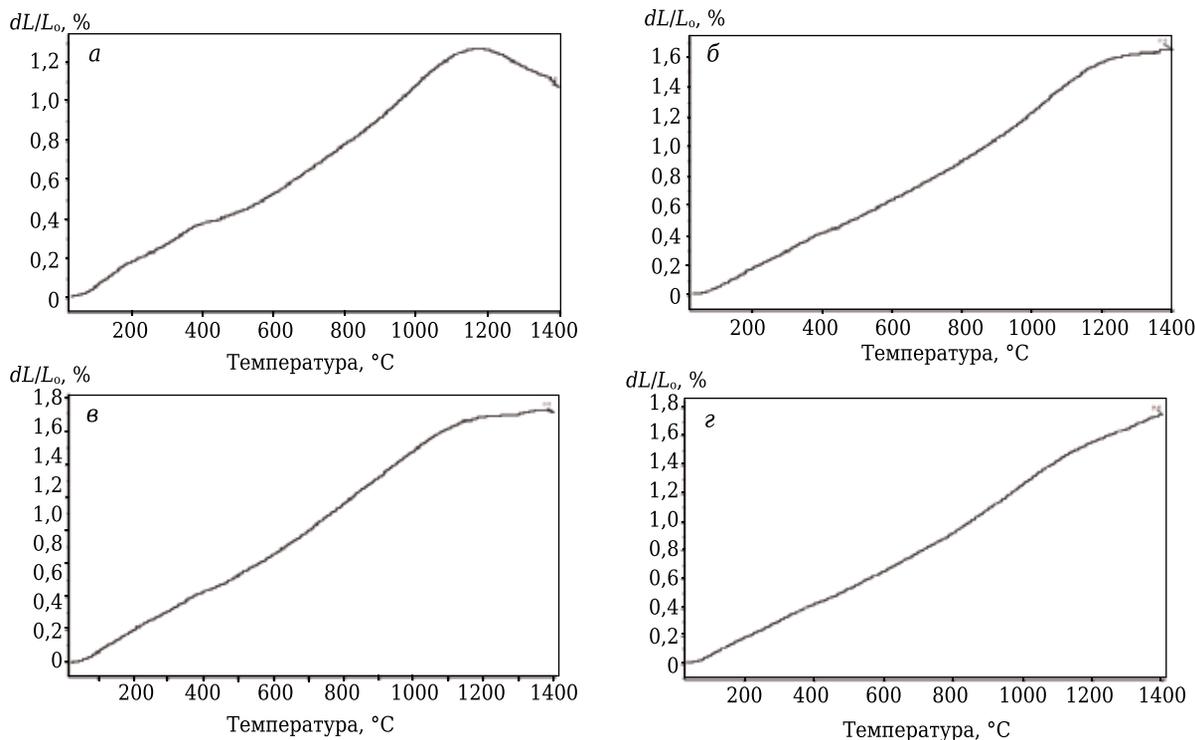


Рис. 2. Тепловое расширение образцов: №11-К (а), № 4 (б), № 8 (в), № 9 (г)

жается на высокотемпературной усадке. Так, при нагревании образца 11-К происходит его расширение до 1200 °С, при этом максимальное расширение составляет 1,3 %. Затем при приближении к температуре 1400 °С наблюдается усадка до 1,1 %.

Введение волокон как сухим способом (см. рис. 2, г, состав 9), так и совместно с этиленгликолем (см. рис. 2, б, в, составы 4 и 8) соответственно в количестве 0,05 и 0,2 мас. % предотвращает высокотемпературную усадку периклазоуглеродистых огнеупоров. Величины расширения при 1400 °С составляют: 1,1, 1,7, 1,5 и 1,8 % соответственно для образцов составов 11-К, 4, 8 и 9.

Таким образом, углеродные волокна, введенные в состав периклазоуглеродистой шихты, предотвращают усадку огнеупора при нагреве

выше 1200 °С, повышают термостойкость с 9 до 13 теплосмен и предел прочности при сжатии после коксующего обжига с 25,9 до 36,2 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении углеродных волокон в шихту периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей при лабораторных испытаниях достигается эффективное армирование. Увеличиваются термостойкость, трещиностойкость, ударная вязкость и долговечность огнеупоров.

С целью подтверждения результатов лабораторных исследований по армированию структуры периклазоуглеродистых изделий для сталеразливочных ковшей планируется проведение опытно-промышленных испытаний.

Библиографический список

1. Алфимов, М. В. Углеродное волокно. Перспективы применения / М. В. Алфимов // Российские нанотехнологии. — 2010. — № 7/8. — С. 2.
2. Кащеев, И. Д. Использование углеродных волокон в огнеупорных материалах / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Подкопаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 10. — С. 15–19.
- Kashcheev I. D.* Use of carbon fibers in refractory materials / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A. Podkopaev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 335–339.
3. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

4. Земляной, К. Г. Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 101–108.

Zemlyanoi, K. G. Study of the feasibility of evaluating the processing properties of graphite / K. G. Zemlyanoi, I. D. Kashcheev, V. M. Ust'yantsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 144–150. ■

Получено 13.07.15

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, А. А. Рялова, Ю. А. Борисова, 2015 г.

Д. т. н. Г. Д. Семченко (✉), В. В. Повшук, к. т. н. Д. А. Бражник,
Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.64+666.762.81]:547.999.3

СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТА-МОДИФИКАТОРА ЖИДКОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Представлены результаты создания комплексных антиоксидантов для защиты графита от окисления на основе этилсиликата, Al и оксалата никеля или золя на основе этилсиликата с добавкой сульфата (хлорида) никеля и Al. Представлены результаты оптимизации состава комплексного модификатора на основе оксалата никеля, Al и этилсиликата. Показано влияние комплексных антиоксидантов-модификаторов на свойства образцов периклазоуглеродистых огнеупоров, содержащих 3 % графита.

Ключевые слова: жидкая фенолформальдегидная смола, этилсиликат, золь, хлорид никеля, сульфат никеля, оксалат никеля, комплексный антиоксидант Al + β -SiC + Ni(NiO).

Повышение качества огнеупоров и их стойкости к воздействию шлака и окислению — одна из основных задач материаловедения. Разработка новых комплексных антиоксидантов и армирование углеродистой связки материала периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУ) новообразованиями должны повысить стойкость углеродсодержащей композиции MgO–C путем создания плотного слоя этих новообразований вокруг чешуек графита и уплотнения углеродистой связки.

Обычно уменьшения окисления углерода достигают введением в шихту углеродсодержащих огнеупоров разных антиоксидантов, среди которых наиболее часто используют Al, Si и SiC [1–3]. Антиоксиданты взаимодействуют с углеродистыми материалами, поглощают кислород, уплотняют структуру за счет образования новых фаз.

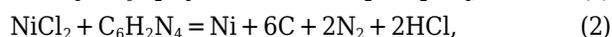
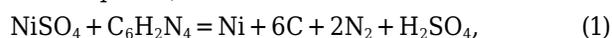
Для более равномерного распределения антиоксиданта в шихте его вводят вместе со связующим, подвергая массу тщательному перемешиванию в течение 5–8 мин. В технологии ПУ-огнеупоров предусмотрено последовательное введение компонентов шихты, тщательное перемешивание после каждой вновь введенной добавки. Общая продолжительность подготовки шихты ПУ-огнеупоров с использованием фенолформальдегидной смолы (ФФС) в качестве связующего составляет не менее 30 мин [3, 4].

Установлена [5, 6] возможность разжижения ФФС при введении в качестве модификатора те-

траэтоксилана (ТЭОС) или ЭТС-32, а также при синтезе из компонентов композиции ТЭОС–ФФС или ЭТС–ФФС при нагревании до 1000 °C и выше наноразмерного β -SiC, который, как известно, также является антиоксидантом. Синтез β -SiC в углеродистой связке ПУ-огнеупоров уплотняет материал и способствует повышению его стойкости в службе [7]. При использовании вместе с металлическим Al алкоксида кремния или золя на его основе был создан комплексный антиоксидант Al + β -SiC. При этом были установлены технологические аспекты введения модификаторов в термопластичное связующее и их нанесения на поверхность чешуек графита, положительно влияющие на свойства огнеупоров и их стойкость к окислению. Использование в ПУ-огнеупорах никельсодержащих антиоксидантов из технической литературы неизвестно. Поэтому синтез никельсодержащих прекурсоров, создание комплексного антиоксиданта Al + β -SiC + Ni, способного образовать вокруг чешуек графита защитный слой, предохраняющий их от окисления, а также исследование влияния такого комплексного антиоксиданта-модификатора на свойства материала представляет интерес.

Задачей разработки было создание комплексного антиоксиданта для защиты графита от окисления при использовании жидкой фенолформальдегидной смолы.

Именно благодаря присутствию уротропина в составе шихт огнеупоров на ФФС неорганические и органические соли никеля должны восстанавливаться до металлического никеля согласно реакциям:



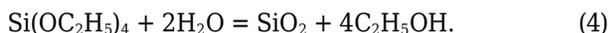
✉
Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru



Введение никельсодержащего прекурсора антиоксиданта при модифицировании фенолформальдегидной смолы ЭТС или золь-гель композицией, что было предложено ранее, значительно облегчается, так как добавку любого прекурсора можно вводить в золь-гель композицию до модифицирования графита или вместе с кремнийорганикой при модифицировании ФФС.

Разработка процесса изготовления нанопропроченных ПУ-огнеупоров осуществлялась с использованием золь-гель процесса для одновременного модифицирования ФФС и создания комплексного антиоксиданта $\text{Al} + \beta\text{-SiC} + \text{Ni}$. Для модифицирования ФФС использовали ТЭОС или ЭТС-32, ЭТС-40, для создания модифицирующего покрытия на поверхности чешуек графита — золь из гидролизата ЭТС-40/76 с добавкой прекурсора никеля в виде одной из вышеуказанных неорганических солей. Комплексный модификатор изготавливали из смеси ЭТС, используемой для модификации ФФС, органической соли никеля и металлического алюминия.

Приготовление золь-гелей этилсиликата ЭТС-40 для модифицирования графита совместно с никельсодержащей солью осуществляли путем гидролиза ЭТС-40 стехиометрической нормой дистиллированной воды, в которой должна осуществляться реакция



В составы вводили также растворы солей вместо чистой воды: 20 %-ный раствор NiCl_2 или 15 %-ный раствор NiSO_4 при соотношении ЭТС : раствор соли 4:1. В качестве катализатора гидролиза использовали соляную концентрированную кислоту в количестве 1,6 %. Перемешивание смеси при гидролизе осуществляли при помощи магнитной мешалки. Изучали кинетику гидролиза этилсиликата чистой водой и растворами солей никеля (рис. 1). Установлено, что процесс гидролиза проходит практически идентично при использовании соли NiCl_2 и запаздывает при использовании раствора NiSO_4 , максимальная температура гидролизата не превышает 28 °С.

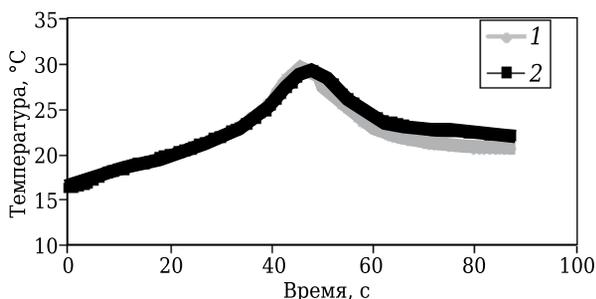


Рис. 1. Кинетика процесса гидролиза ЭТС-40: 1 — без добавок; 2 — с 20 %-ным раствором NiCl_2

Дифференциально-термические исследования полученных гелей показали, что кривые ДТА для золь-геля из ЭТС-40 и смеси ЭТС-40 + соли никеля имеют один эндотермический эффект при 200 и 190 °С соответственно. Эффект соответствует удалению адсорбционной влаги. Интенсивность и площадь эндотермических пиков одинаковые (рис. 2). При нагревании со скоростью 10 град/мин на кривой чистого геля ЭТС-40/76 наблюдается экзотермический эффект при 495 °С, на кривых, соответствующих смесям с добавкой солей, его нет, что свидетельствует о нарушении структуры гелей при их формировании с добавками солей никеля. Нарушение структуры гелевого скелета при введении добавок никеля приводит к большим потерям массы модифицированного солями никеля геля при нагревании, чем при термообработке чистого геля, что требует, возможно, пересмотра скорости нагревания при коксовании смоляного связующего.

Рентгенофазовый анализ проб гелей, термообработанных при 1000 °С (при ДТА), показал, что при термообработке чистого геля образуется кремнезем, а при термообработке гелей с добавками солей никеля получают SiO_2 и NiO , которые должны формировать покрытие на поверхности графита при его модифицировании для защиты углерода от окисления. В присутствии уротропина протекают реакции с образованием азота, поэтому из кремнезема и N_2 может синтезироваться оксинитрид кремния, который будет улучшать прилегание антиоксидантов к поверхности графита.

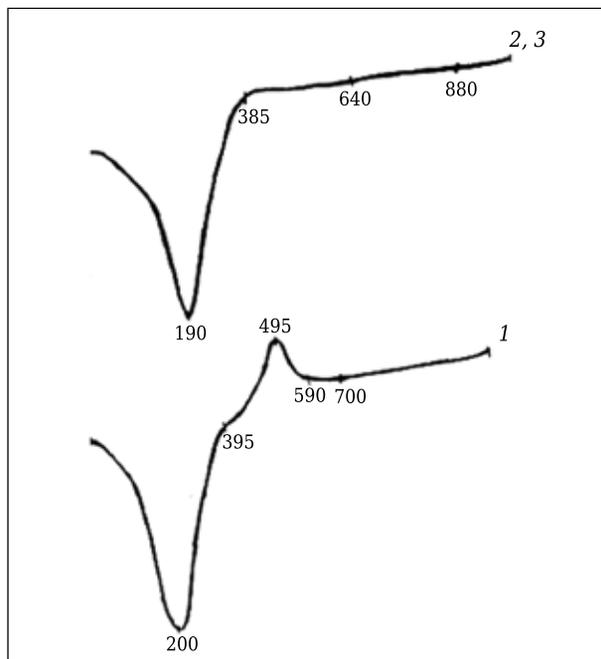


Рис. 2. Кривые ДТА гелей: 1 — гидролизата ЭТС-40/76 без добавок; 2 — с 20 %-ным раствором NiCl_2 ; 3 — с 15 %-ным раствором NiSO_4

При использовании в качестве связующего только жидкой ФФС, модифицированной ЭТС-40 с добавкой NiSO₄, прочность образцов ПУ-огнеупоров составляла 56 МПа, что в 2 раза превышало показатели прочности образцов на жидкой ФФС без вышеуказанных добавок. Пористость образцов была на 2 % больше.

Установлена возможность совместного использования ЭТС, Al и синтезированной соли никеля в качестве антиоксиданта. Для выявления наиболее эффективного соотношения этих добавок был проведен многофакторный эксперимент планирования с использованием при изготовлении образцов следующего постоянного состава основных компонентов шихты, мас. %: периклаз 95, графит 3 (сверх 100 %), уротропин 0,4 (сверх 100 %), жидкая ФФС 4, порошкообразная ФФС 1. Комплексный антиоксидант вводили сверх 100 % состава шихты. Фракционный состав периклаза и режимы формования образцов и термообработки приведены в работах [1, 4, 5]. Свойства образцов представлены на рис. 3.

В табл. 1 приведены составы исследуемых композиций комплексного антиоксиданта с варьируемыми добавками компонентов, мас. %: Al 1,0–1,5, ЭТС 1,0–1,5 и оксалат Ni 0,5–1,0. На рис. 4 представлена графическая интерпретация варьируемых добавок.

Взаимосвязь состава и свойств изучали с применением специальной кубической модели, предполагая нелинейную зависимость показателей свойств. При использовании такой модели требуется постановка 7 опытов. План эксперимента с факторами в кодированном виде приведен в табл. 2.

На рис. 4 и 5 показана полученная зависимость предела прочности при сжатии и открытой пористости от количества и соотношения компонентов комплексного антиоксиданта: Al, ЭТС и соли оксалата никеля.

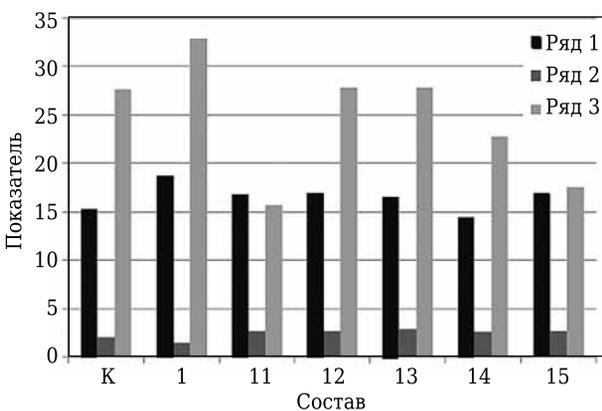


Рис. 3. Гистограмма открытой пористости, % (ряд 1), кажущейся плотности, г/см³ (ряд 2) и предела прочности при сжатии, МПа (ряд 3), составов: К — без добавок, 1, 11–15 — с комплексным антиоксидантом, включающим оксалат никеля

Таблица 1. Составы композиций с различным соотношением компонентов комплексного антиоксиданта Al + ЭТС + оксалат Ni

Компонент	Состав композиции						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	1,5	1	1	1,25	1	1,25	1,17
Оксалат Ni	0,5	0,5	1	0,5	0,75	0,75	0,66
ЭТС	1,0	1,5	1	1,25	1,25	1	1,17

Таблица 2. План эксперимента в кодированном виде, где X означает переменные значения предела прочности при сжатии (МПа) и открытой пористости (%) для соответствующего эксперимента

Эксперимент	Вариант Var ₁	Вариант Var ₂	Вариант Var ₃	Фактор оптимизации
1	0	0	1	X ₁
2	0	1	0	X ₂
3	1	0	0	X ₃
4	0	0,5	0,5	X ₄
5	0,5	0,5	0	X ₅
6	0,5	0	0,5	X ₆
7	0,33	0,33	0,33	X ₇

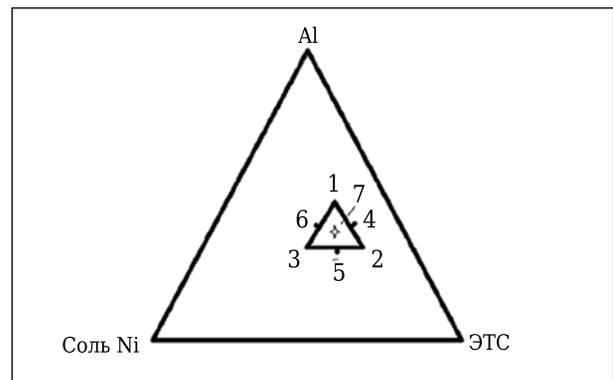


Рис. 4. Графическая интерпретация пределов варьируемых добавок (Al, оксалата Ni и ЭТС) в зависимости от плана эксперимента

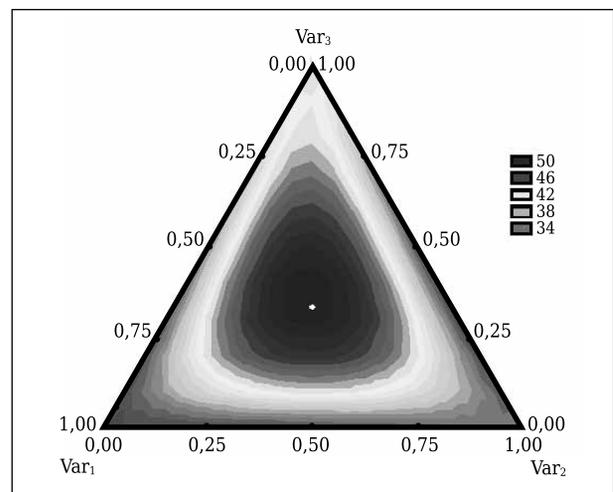


Рис. 5. Зависимость состав компонентов – предел прочности при сжатии, МПа

Наибольшими значениями предела прочности при сжатии характеризуется центральная область треугольной диаграммы, представленной на рис. 5, наименьшим значением — левый угол. Результаты исследований показали, что наименьшей открытой пористостью характеризуются нижние углы треугольной диаграммы, а наибольшей — ее центральная часть. Значения кажущейся плотности меняются от 2,73 до 2,93 г/см³. Диаграммы зависимости пористости и плотности образцов от соотношения компонентов комплексного модификатора не приводятся.

Исследования показали, что открытая пористость образцов ПУ-огнеупоров при введении отдельных компонентов комплексного модификатора составляет минимально 13 %, при разном соотношении компонентов находится в пределах 15–17 %. При наибольшей пористости в центральной части треугольника прочность материала с этим составом комплексного антиоксиданта наивысшая и составляет около 60 МПа. Более высокая пористость материала при введении комплексного модификатора ФФС и антиоксиданта может быть объяснена большими потерями массы при нагревании органической соли с выделением газообразных продуктов, которые разрыхляют углеродистую связку. Однако несмотря на это стойкость к воздействию шлака и окислению ПУ-огнеупора, полученного с предложенным комплексным модификатором ФФС, повышенная, что можно объяснить сохранением графита при нагревании благодаря созданию вокруг его чешуек плотного барьерного слоя из новообразований (рис. 6).

Таким образом, в результате проведенных исследований предложено создавать комплексный антиоксидант — модификатор фенолформальдегидной смолы на основе алюминия, соли никеля и ЭТС-40 (или золя на его основе), физико-химические превращения которых при

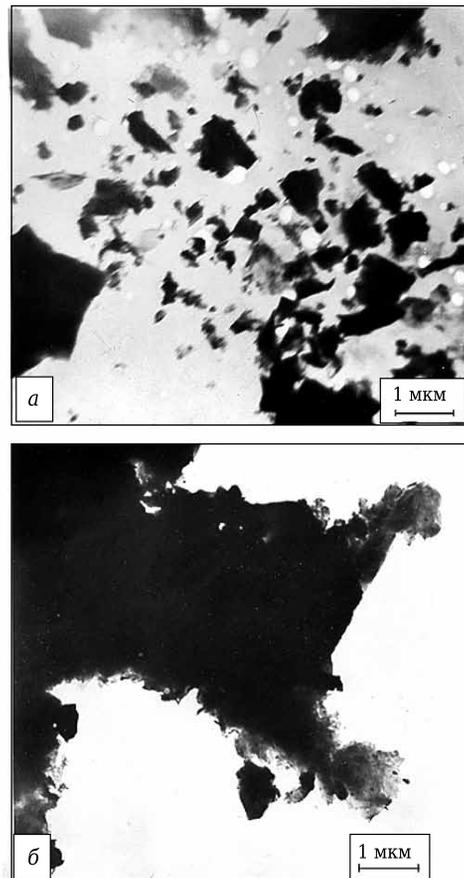


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок углеродистой связки (а) и графитовых чешуек, окруженных защитным слоем из новообразований (б)

нагревании в процессе коксования органической связки и в службе приводят к образованию антиоксиданта $Al + \beta-SiC + Ni(NiO)$, который способствует созданию плотно прилегающего слоя покрытия к поверхности графита, предохраняющего его от окисления.

Библиографический список

1. Семченко, Г. Д. Углеродсодержащие модифицированные огнеупоры / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Л. А. Анголенко [и др.]. — Харьков : Типография Олейникова Ю. В., 2009. — 258 с.
2. Семченко, Г. Д. Нанопропрочненные периклазоуглеродистые огнеупоры / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук. — Харьков : Радуга, 2012. — 128 с.
3. Кащеев, И. Д. Оксидоуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет инжиниринг, 2000. — 256 с.
4. Борисенко, О. Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различными компонентами шихты / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, М. А. Чиркина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 52–55.
5. Борисенко, О. Н. Влияние вида модификатора и периклазового заполнителя на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной

смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 11–15.

6. Семченко, Г. Д. Влияние вида антиоксиданта и способа модифицирования графита на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, О. М. Борисенко, В. В. Повшук [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 9. — С. 3–6.

7. Семченко, Г. Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы — залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, И. Ю. Шутеева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 13–18. ■

Получено 28.07.15

© Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник, Е. Е. Старлат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко, 2015 г.

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², Л. В. Остряков³

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

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

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

УДК 666.762.11.046.4

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

Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава*

Изучено влияние температуры обжига на процессы спекания и муллитизации 6 партий образцов, полученных из ВКВС на основе высокоглиноземистого боксита и высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). В интервале 900–1200 °С (выдержка 1 ч) отмечается обычное спекание, сопровождаемое незначительной (0,4–0,5 %) усадкой и резким ростом предела прочности при изгибе (110–130 МПа). В области температур 1200–1400 или 1500 °С (в зависимости от состава) отмечается рост образцов до 1,0–2,5 %, обусловленный муллитизацией. В зависимости от состава и дисперсности твердой фазы начало спекания замуллитизированных образцов отмечается при температурах, превышающих 1400–1500 °С. Материал образцов, моделирующий матричную систему высокоглиноземистых огнеупоров, характеризуется высокой прочностью и объемопостоянством после продолжительного термического старения.

Ключевые слова: боксит, корунд, муллит, высокодисперсное кварцевое стекло, ВКВС, наностабилизация, рост, усадка, термическое старение, мокрое измельчение, предел прочности при изгибе.

Ранее [1] были изучены начальные стадии спекания и вторичного муллитообразования образцов на основе ВКВС композиционного состава, полученных совместным мокрым измельчением высокоглиноземистого боксита [1, 2] и плавленного кварца. Обнаружено, что начальная стадия спекания проявляется в интервале 900–950 °С, муллитообразования — в интервале 1100–1150 °С. В настоящей работе при использовании тех же, что и в исследовании [1], 6 партий образцов, полученных из ВКВС, характеризующихся различными содержанием SiO₂ и дисперсностью частиц твердой фазы, изучены процессы спекания и муллитизации в достаточно широкой (900–1600 °С) области температур. Кроме того, посредством длительной термообработки образцов в промышленной печи для обжига динаса (общая продолжительность их пребы-

вания в области температур 1350–1400 °С около 60 ч) изучено влияние термического старения на свойства исследуемых материалов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВКВС И ОТЛИВОК, СПЕЦИФИКА ИХ ХИМИЧЕСКОГО, ФАЗОВОГО И ДИСПЕРСНОГО СОСТАВОВ

Общая характеристика химического и фазового составов исходного боксита приведена в предыдущих публикациях [1, 2]. В таблице представлены данные не только о составе и свойствах исходных ВКВС, но и некоторые характеристики термообработанных при 900 °С шликерных отливок, полученных на их основе. Отличительные особенности исходных составов ВКВС рассмотрены в работе [1].

Все представленные в настоящей серии публикаций материалы были изготовлены на основе ВКВС, полученных мокрым измельчением в производственных условиях в промышленных мельницах.

Применительно к рассмотрению влияния температуры обжига на свойства материалов следует отметить, что уточненный в статье [1] эффект пониженной температуры начальных стадий спекания и муллитизации обусловлен специфической особенностью процесса мокрого

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8 и 10 за 2015 г.



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

Свойства исходных ВКВС и отливок на их основе

Образец (партия)	Свойства ВКВС				Дисперсность ВКВС, мкм					Свойства отливок после обжига при 900 °С			
	ρ , г/см ³	C_v	η , °Е	ВДКС, %	<0,5	<1,0	<5,0	40–100	d_{med}	$P_{отк}$, %	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$\rho_{ист}$, г/см ³
1	2,75	0,68	14	11	6,1	8,0	26	19,5	9,0	16,0	2,89	21	3,45
2	2,75	0,68	14	11	38	39	54	10,7	4,0	15,4	2,91	40	3,45
3	2,77	0,69	16	11	44	45	62	4,0	2,3	17,4	2,84	65	3,45
4	2,76	0,69	8	15	30	35	58	5,0	3,7	15,6	2,90	45	3,43
5	2,79	0,70	18	7,5	13	14	33	17,0	8,0	14,7	2,92	36	3,48
6	2,85	0,73	15	5,5	13,7	15	34	5,0	7,8	15,2	3,00	65	3,57

измельчения как самого боксита, так и твердой фазы в смешанной суспензии (боксит + ВДКС). Специфика этого процесса определяется несколькими факторами. Боксит, кроме основной составляющей — корунда, содержит и менее твердый первичный муллит (до 10 %). Структура боксита характеризуется наличием тонкопленочной матрицы из алюмосиликатного стекла [3, 4], содержащей SiO₂, Al₂O₃ и включающей, видимо, все остальные примеси (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO и т. д.). В связи с этим материал при мокром помоле разрушается прежде всего по сечению матрицы, так как она состоит из более хрупкого материала. Вследствие этого происходит перемол стеклофазы, которая в значительной степени концентрируется в самых тонких фракциях. Поэтому самые тонкие фракции ВКВС в системе боксит – кварцевое стекло, с одной стороны, обогащены кварцевым стеклом, а с другой — Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO. При этом существенно различается фазовый состав различных групп фракций.

Процесс мокрого измельчения ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) также характеризуется рядом специфических особенностей, оказывающих исключительно важное влияние на процесс спекания и кинетику вторичного муллитообразования. При изучении мокрого селективного измельчения композиционных ВКВС в системе боксит – ВДКС (10 %) в работах [4, 5] установлено, что в исходном боксите содержалось 90 % Al₂O₃ и 4,3 % SiO₂, в усредненной суспензии 81 % Al₂O₃ и 13,5 % SiO₂, а в самой тонкой фракции соответствующее содержание этих оксидов составляло 45,0 и 45,7 %. Если истинная плотность ρ_s изученного в работе [4] боксита была равна 3,80 г/см³, то для самой тонкой фракции она составила 2,92 г/см³. По показателям ρ_s для смешанных систем (рис. 1) можно ориентировочно определить содержание основных компонентов смеси.

По пунктирным линиям рис. 1 видно, например, что плотности 3,0 г/см³ соответствует смесь с содержанием кварцевого стекла 40 %. В этой же работе установлена практически линейная взаимосвязь между показателями усредненной плотности частиц твердой фазы суспензий различной дисперсности и содержанием в них частиц диаметром <5 мкм. Это свидетельствует о том, что кварцевое стекло сосредотачивается прежде все-

го в самой тонкой фракции (<5 мкм) [4–6]. Было установлено также, что кроме ВДКС самые тонкие частицы твердой фазы обогащены оксидами: Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO и R₂O. Так, если в материале исходной суспензии содержание TiO₂, Fe₂O₃ и CaO составляет 2,25, 1,2 и 0,46 %, то в высокодисперсной — 4,96, 1,46 и 0,94 % соответственно, т. е. суммарное содержание указанных оксидов увеличивается в 1,9 раза. Если учесть, что в этой фракции находится 40 % кварцевого стекла, то по отношению к базовому бокситу содержание примесей увеличивается почти в 3 раза. Это также свидетельствует о селективном помоле, так как все указанные примеси входят в состав стеклофазы или менее твердой фазы (тиалита).

Существенно различается фазовый состав высокодисперсных частиц. Если содержание корунда в твердой фазе исходной суспензии 75–80 %, то в высокодисперсной оно понижается до 20–25 %. При этом содержание муллита по сравнению с усредненным значением выше в 2 раза. Рассмотренные особенности состава высокодисперсной составляющей твердой фазы ВКВС смешанного состава объясняются установленными в работе [2] эффектом пониженной температуры начальной стадии спекания и муллитизацией материалов на основе ВКВС композиционного состава. С одной стороны, примеси понижают температуру начала спекания, а с другой — наличие дисперсных высокоактивных частиц в пропорции, близкой к муллитовой, определяет эффект низкотемпературного мул-

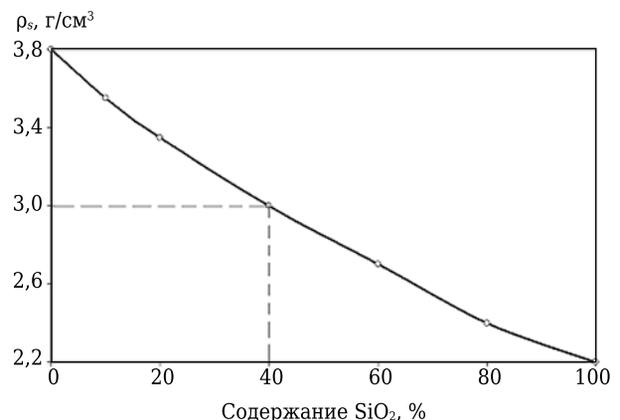


Рис. 1. Зависимость усредненной плотности твердой фазы ρ_s в смешанных суспензиях (боксит + ВДКС) от содержания SiO₂

литоматрицы и, следовательно, обеспечивает объемпостоянство материалов на основе ВКВС.

С целью определения степени влияния сверхтонких частиц, как содержащихся в ВКВС, так и с 10 % ВДКС, на процесс спекания и муллитизацию в работе [7] были проведены экспериментальные исследования с применением сверхтонких (преимущественно <0,1 мкм) частиц, выделенных при длительном отстаивании. В дальнейшем полученный слив плотностью 1,30–1,40 г/см³ дополнительно концентрировали подсушкой. Предельная плотность полученной суспензии, характеризующейся определенной текучестью, достигает 1,75 г/см³. Методом литья были получены отливки пористостью 45–50 %. Согласно кривым усадки, полученным при неизотермическом нагреве (5 °С/мин), начальная стадия спекания отливок на основе слива ВКВС боксита с 10 % ВДКС отмечается при 850 °С. При 1100 °С достигается усадка 8 %. В области температур 1100–1300 °С отмечался процесс муллитизации, в области 1300–1350 °С достигалось спекание отливки с нулевой открытой пористостью [7, рис. 7]. Согласно аналогичным исследованиям отливок ВКВС боксита, не содержащих ВДКС, начальная стадия спекания соответствовала 750 °С, менее заметный процесс муллитизации отмечен в интервале 850–1000 °С, а полное спекание происходит при 1100 °С [6, с. 443].

Следует отметить, что применительно к технологии муллитовой керамики считается [8, с. 157], что образование вторичного муллита начинается при 1300 °С. Низкие температуры муллитоматрицы для наночастиц между тем вполне объяснимы. Известно, например, что синтез муллита, полученного по золь-гель технологии, протекает при 980 °С [9]. Понижение указанной температуры муллитоматрицы, отмеченного в работах [6, 7], возможно за счет наличия примесей.

Рассмотренные закономерности спекания ультрадисперсных частиц в ВКВС бокситового состава в значительной мере определяют поведение материала на их основе при термообработке. Прежде всего, становится понятным механизм существенного упрочнения отливок и керамобетонов на основе ВКВС рассматриваемого состава после низкотемпературной (900–1000 °С) термообработки. Упрочнение обусловлено спеканием ультрадисперсных частиц, расположенных на контактах между более крупными частицами матрицы и огнеупорного заполнителя [5, 6].

Применительно к технологии получения материалов на основе ВКВС с преимущественным содержанием боксита исключительно эффективная роль принадлежит второму (по массе) компоненту композиционных ВКВС, содержащих значительную объемную долю высокодисперсного, в том числе нанодисперсного,

кварцевого стекла. В публикациях [6, 10–13] предполагается, что в ВКВС, содержащих корунд и SiO₂, наночастицы кремнезема адсорбируются на поверхности более крупных частиц Al₂O₃, создавая вокруг них своеобразный «ореол» и обеспечивая тем самым эффект гетеростабилизации. Поэтому представляется вполне обоснованным введение понятия о механизме «наностабилизации» разнородных (смешанных) суспензий. Предполагается, что этот механизм благоприятно сочетается с другими, определяемыми наличием в ВКВС разжижающих добавок-дефлокулянтов, в том числе композиционного состава, например органо-минеральных [6, 13, 14]. В итоге достигается синергетический эффект, усиливающий влияние каждого из имеющихся в системе компонентов.

Для оценки степени разжижения и стабилизации суспензий (или матричных систем бетонов) характерным и удобным показателем является плотность или пористость полученных на их основе отливок. Показатели $\rho_{отл}$ или $P_{отл}$ — специфические признаки, характеризующие различие между агрегативно устойчивыми и коагуляционными (неустойчивыми) суспензиями. Как было отмечено в публикациях [3, 5], ВКВС на основе боксита характеризуются значительными тиксотропными показателями и подвержены быстрому тиксотропному загустеванию (эффект старения). Вследствие этого для ВКВС боксита повышенной дисперсности пористость отливок даже после их обжига при 1000 °С 20–25 % [6, с. 232; 15]. Посредством введения или наработки при мокром помоле ВДКС кардинально улучшаются реотехнологические свойства и стабильность ВКВС резко возрастает [4–6].

Это способствует существенному снижению пористости и повышению прочности отливок на их основе (рис. 2). При введении 10–15 мас. % ВДКС достигается почти полторное снижение пористости отливок и повышение их $\sigma_{сж}$ в 2,5 раза.

Следует отметить, что существенный эффект значительного улучшения реотехнологических

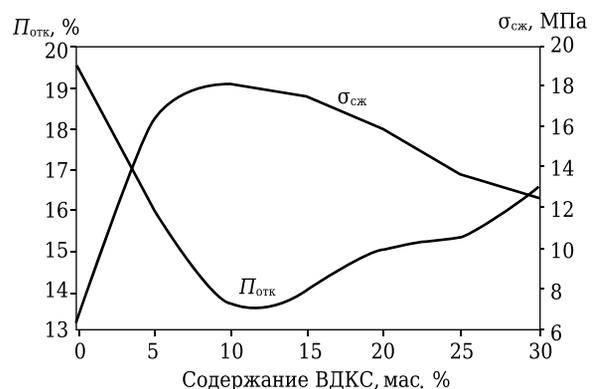


Рис. 2. Влияние содержания ВДКС на открытую пористость $P_{отк}$ и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ высушенных отливок на основе ВКВС боксита

свойств вследствие введения ВДКС в ВКВС на основе синтетического муллита обнаружен и детально изучен в работе [16].

В серии работ [10–12] в промышленной мельнице мокрым измельчением были получены смешанные ВКВС в системе электрокорунд – ВДКС (11 %), характеризующиеся плотностью 2,70 г/см³ (влажность 13 %). На основе этой ВКВС как матричной системы были получены прессованные и вибролитые керамобетоны с исходной влажностью литейных систем 3,8–4,2 %. После обжига они характеризовались пористостью 11–15 % и $\sigma_{сж}$ 160 МПа.

В работах [17–19] было установлено, что введение оптимального количества ВКВС плавленного кварца обычной дисперсности в суспензии на основе прокаленного при 1300 °С глинозема марки ГЭФ [17], боксита [18] или электрокорунда [19] способствует улучшению реотехнологических свойств смешанных суспензий и улучшению некоторых свойств материалов, полученных на их основе.

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют о высокой эффективности сочетания Al₂O₃ и SiO₂ в виде ВКВС или ВДКС в технологии многих видов высокоглиноземистых огнеупоров [5, 6].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И МУЛЛИТИЗАЦИЮ МАТЕРИАЛОВ

Обжиг образцов, полученных методом шликерного литья (на основе ВКВС, охарактеризованных в таблице), размерами 10 × 10 × 80 мм осуществляли в электропечи со скоростью подъема температуры до заданной 300 °С/ч (5 °С/мин). Продолжительность изотермической выдержки при температурах обжига до 1500 °С 1 ч, а при 1600 °С 2 ч. На рис. 3, а, б показана зависимость линейных изменений образцов (усадка или рост) от температуры их обжига.

Из рис. 3, а следует, что для образцов трех партий (см. образцы 1–3 в таблице) при температуре обжига 1200 °С (включительно) отмечается

незначительная (0,4–0,6 %) усадка. Примечательно, что в интервале 1100–1200 °С показатели усадки для всех образцов практически сопоставимы. Это связано с тем, что при этих температурах весьма заметно проявляется образование вторичного муллита, который за счет сопутствующего роста частично нивелирует уровень усадки [1]. При повышении температуры до 1250 °С отмечается обратный ход кривых, связанный с линейным ростом образцов, который весьма значителен в интервале 1200–1250 °С. При этом максимальный рост при 1250 °С (0,6 %) отмечается для образцов на основе ВКВС с самой высокой степенью дисперсности (образец 3). Однако максимальное значение роста (около 1 %) для образцов этого состава наблюдается в интервале температур 1300–1400 °С. Для образцов со средней и пониженной дисперсностью (образцы 1, 2) показатели роста существенно выше (2,0–2,4 %) и достигаются они при повышенных температурах (1400–1500 °С). При максимальной температуре обжига (1600 °С) для всех образцов отмечается эффект усадки, определяемый дисперсностью их твердой фазы. У образца 3 она достигает 2,9 %, у образцов 1 и 2 — 0,6 и 0,4 % соответственно.

Аналогичный характер зависимости усадки или роста от температуры обжига отмечается для образцов с различным содержанием ВДКС (см. рис. 3, б).

Для всех образцов после обжига при температурах в интервале 1000–1200 °С отмечается усадка в пределах 0,3–0,5 %, при повышении температуры до 1250 °С происходит рост. Если при минимальном содержании ВДКС (образец 6) показатель роста не превышает 1 %, то для образцов 4 и 5 он достигает 2,0 и 2,5 % соответственно. Характерно, что при 1500 °С отмечается заметная усадка всех образцов, после обжига при 1600 °С она достигает значений 1,1, 0,65 и 2,1 % для образцов 4, 5 и 6 соответственно. При вычислении значения усадки от точки максимального роста его величина оказывается существенно большей: 3,1 % для образцов 4–6. Аналогичные

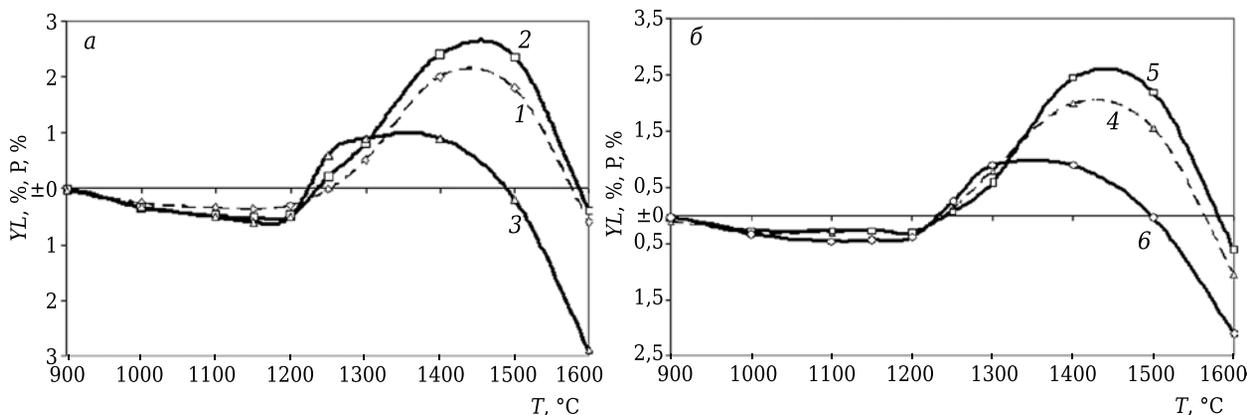


Рис. 3. Влияние температуры обжига T на относительную линейную усадку YL или рост P (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу)

показатели усадки образцов 1, 2, 3 (см. рис. 3, а) составляют 2,05, 2,7 и 4,0 % соответственно.

Влияние температуры обжига на показатели предела прочности при изгибе изученных образцов 6 партий показано на рис. 4, а, б. На них указаны области температур обжига, соответствующие первичной усадке (область I), росту в процессе образования вторичного муллита (II) и усадке при максимальных температурах обжига (III).

Максимальная разница в показателях $\sigma_{изг}$ отмечается при 900 °С (см. рис. 4, а). При ее повышении до 1100 °С разница становится незначительной. Максимальные значения прочности для образцов всех составов (см. рис. 4, а, б) находятся в относительно узком интервале (110–130 МПа) и достигаются после обжига при 1200–1250 °С.

Как следует из рис. 3, а, б, в отмеченной области температур заканчивается усадка материала и начинается рост образцов. В интервале температур, сопровождаемом значительным линейным ростом (область II), для всех образцов отмечается заметное падение прочности. Характерно, что последующая усадка после обжига при максимальной (1600 °С) температуре (область III) не оказывает значительного влияния на показатели $\sigma_{изг}$.

Характер зависимости $\sigma_{изг}$ от температуры обжига для образцов с различным содержанием ВДКС (рис. 4, б) аналогичен характеру этой зависимости для образцов с таким же содержанием ВДКС, но различной дисперсностью (рис. 4, а).

Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (130 МПа) для образцов 4 и 6 достигаются после обжига при 1200 °С (см. рис. 4, б). Пониженные показатели $\sigma_{изг}$ при всех значениях температуры обжига отмечаются для образцов с максимальным содержанием крупнозернистых фракций (образец 5). В области температур роста образцов (область II), связанного с процессом вторичного муллитообразования, отмечается заметное (для образцов 4 и 6) или значительное (для образца 5) падение прочности. Повышение температуры обжига до 1600 °С хотя и сопровождается усадкой (область III), но показатели $\sigma_{изг}$ изменяются незначительно.

Применительно к производству массивных и крупногабаритных огнеупорных изделий или монолитных футеровок с технико-экономической точки зрения исключительно важной является зависимость их прочности от величины усадки при обжиге [20, 21]. Такая зависимость для образцов всех изученных партий показана на рис. 5, а, б.

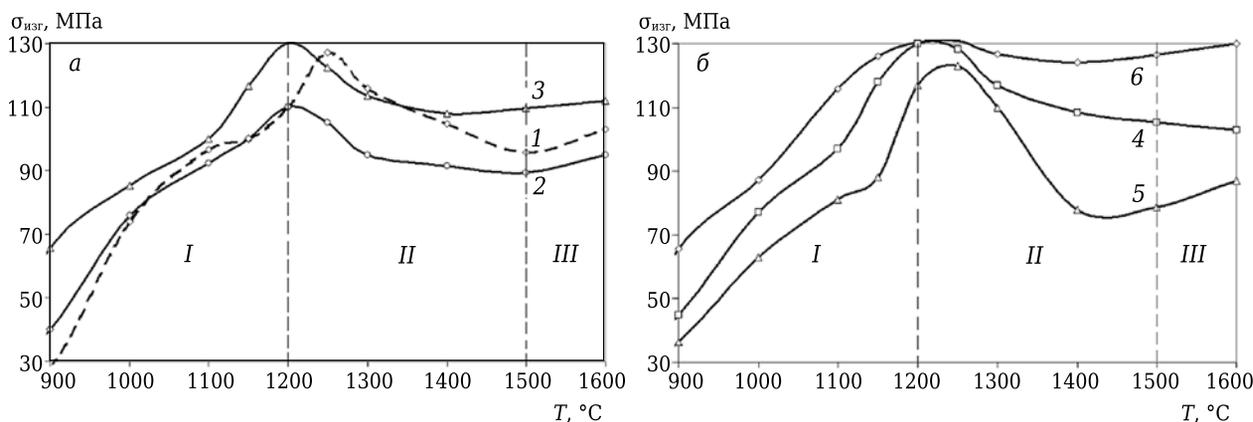


Рис. 4. Влияние температуры обжига на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу): I — область температур усадки; II — роста; III — усадки после образования вторичного муллита

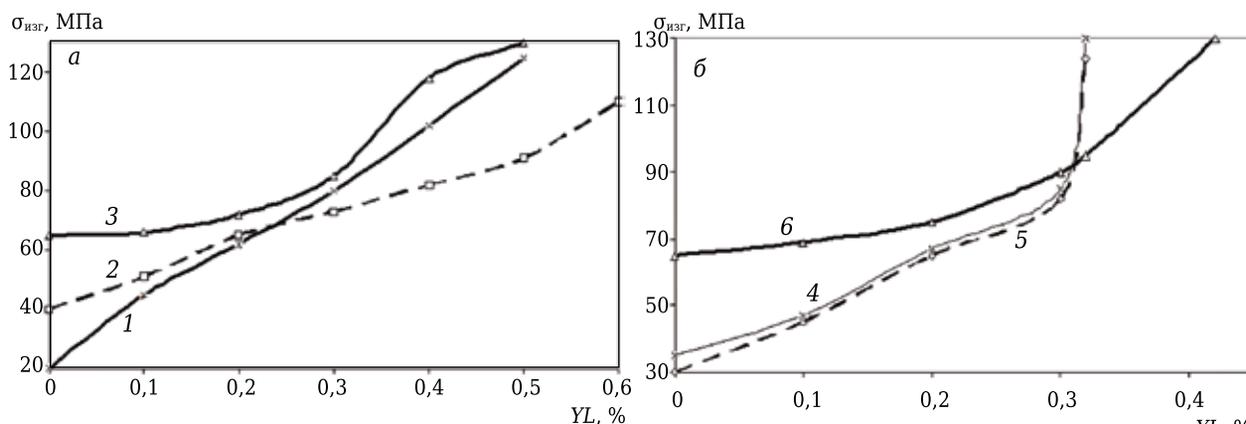


Рис. 5. Влияние линейной усадки Y_L на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (а, б) образцов (указаны на кривых) с различными характеристиками (см. таблицу)

При низких значениях линейной усадки (около 0,01 %) отмечается существенная разница в показателях $\sigma_{изг}$ (см. рис. 5, а). При этом закономерна зависимость — чем выше дисперсность твердой фазы образцов, тем выше прочность. Отмечается более чем трехкратная разница в показателях $\sigma_{изг}$ образцов 1 и 3, однако по мере увеличения усадки разница существенно уменьшается. Максимальное значение $\sigma_{изг}$ (в пределах 125–130 МПа) для образцов 1 и 3 достигается при усадке около 0,5 %, что характерно для температуры обжига 1200–1250 °С (см. рис. 4, а). В отличие от образцов 1 и 3 для материала образца 2 максимальное значение $\sigma_{изг} = 110$ МПа достигается при $YL = 0,6$ %.

Из аналогичной зависимости для образцов, представленных на рис 5, б, следует, что при минимальной усадке максимальные значения $\sigma_{изг}$ соответствуют образцам с минимальным содержанием ВДКС (образец 6). Однако при значениях усадки в пределах 0,25–0,30 % величины $\sigma_{изг}$ становятся близкими. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ в пределах 125–130 МПа для всех образцов, представленных на рис. 4, б, отмечаются в области значений линейной усадки в пределах 0,3–0,4 %.

Характерной особенностью рассмотренных в настоящей и предыдущей [1] статьях материалов является их достаточно высокая механическая прочность, достигаемая при незначительном уровне усадки при обжиге. Для материалов всех 6 образцов при температурах обжига, соответствующих их максимальным усадкам (0,4–0,5 %), показатели уменьшения пористости по сравнению с исходными (см. таблицу) находятся в пределах 1,2–1,6 %. Это свидетельствует о том, что высокие показатели $\sigma_{изг}$ изученных материалов достигаются при весьма низких значениях относительной степени спекания или доли спеченных пор [20, 21]. Как и в предыдущей статье [1], показатели доли спеченных пор согласно рассмотренным данным находятся в пределах 0,09–0,11.

С учетом рассмотренной зависимости в промышленной технологии крупногабаритных керамобетонных высокоглиноземистых изделий (гнездовые блоки, горелочные камни и др.) [22, 23] предусматривается их обжиг при относительно низких (1150–1200 °С) температурах. При этом усадка не превышает 0,1–0,2 %, а $\sigma_{сж}$ достигает 80–100 МПа.

С учетом данных, опубликованных в предыдущей статье [1], а также приведенных на рис. 3, а, б и рассмотренных в настоящей статье, можно предположить, что процесс образования вторичного муллита материалов на основе ВКВС композиционного состава с содержанием 5–15 % ВДКС осуществляется в интервале 1100–1400 °С при относительно небольшой (1 ч) продолжительности изотермической выдержки. При этом важную роль может играть дисперсность частиц в исходном материале. Как следует

из рис. 3, а, для образца 3 с содержанием 45 % частиц менее 1 мкм максимальное значение роста достигается после обжига при 1300 °С.

Процесс спекания, сопровождаемый низкими (до 0,5 %) усадками и значительным ростом механической прочности, ограничивается достаточно узким интервалом температур (1100–1250 °С). Спекание материала после его муллитизации проявляется только при температурах выше 1450–1500 °С.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

С целью определения влияния длительного воздействия высоких температур на свойства изученных материалов образцы-отливки всех изученных составов были подвергнуты длительному обжигу в туннельной печи ОАО «Динур» по режиму обжига динаса (около 60 ч пребывания при 1350–1400 °С). После обжига были изучены изменения их линейных размеров, открытая пористость, кажущаяся плотность и предел прочности при изгибе. Полученные результаты в виде гистограмм представлены на рис. 6–8.

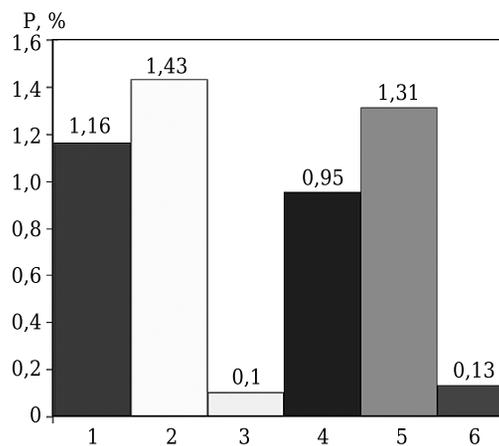


Рис. 6. Линейный рост P образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи в интервале температур 1350–1400 °С (выдержка около 60 ч)

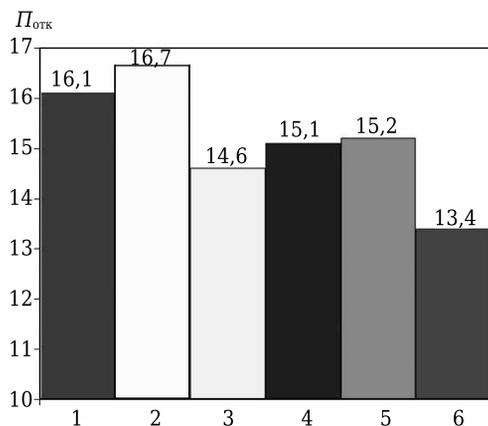


Рис. 7. Открытая пористость $P_{отк}$ образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи

Для образцов всех составов характерен определенный рост P (см. рис. 6). Между тем крайние показатели P различаются более чем на порядок. Минимальными показателями роста — 0,1 и 0,13 % характеризуются образцы с максимальной степенью дисперсности частиц и минимальным содержанием ВДКС. При этом следует отметить, что образцы этих составов по сравнению с другими и после обжига в интервале температур максимального роста характеризовались существенно меньшими его значениями (см. рис. 3, а, б).

Из сопоставления максимальных показателей роста, которые достигаются при температуре обжига образцов 1400 °С с выдержкой 1 ч (см. рис. 3, а, б), с показателями после термического старения (см. рис. 6) следует, что для процесса термического старения характерно их значительное понижение. Так, если для образцов 1, 2, 4, 5 отмечается уменьшение роста в 1,8–2,1 раза, то для образцов 3 и 6 — в 10,0 и 7,7 раза соответственно.

Из приведенных данных очевиден вывод о том, что в процессе термического старения на самой начальной его стадии достигается максимальный его рост, свидетельствующий об окончании процесса вторичного муллитобразования. В последующем наблюдается процесс спекания, сопровождающийся усадкой, которая уменьшает показатель роста образцов. При этом максимальную степень спекания проявляют образцы 3 и 6. Однако с учетом того, что для образцов других составов (1, 2, 4, 5) показатели роста в процессе муллитизации были в 2,0–2,7 раза выше, чем для образцов 3 и 6 (см. рис. 3, а, б), значения усадки в процессе длительного обжига для всех образцов оказались близкими (в пределах 0,9–1,2 %).

Следует отметить, что показатели «полной» усадки (т. е. учитывающие и компенсацию предшествующего роста для образцов всех составов после их обжига при 1600 °С, 2 ч) существенно больше (см. рис. 3, а, б), чем после длительного обжига в печи обжига динаса.

Из рис. 7 следует, что для образцов всех партий значения $P_{отк}$ находятся в достаточно узком интервале (13,4–16,1 %). Сопоставление этих величин с показателями для исходных отливок (см. таблицу) показывает, что заметное уменьшение $P_{отк}$ после длительного обжига отмечается для образца 3 с максимальной дисперсностью (на 2,8 %) и образца 6 с минимальным содержанием ВДКС (на 1,8 %). Для образцов других составов эти показатели сопоставимы.

Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ образцов 1 и 2 после их продолжительного обжига оказалась заметно ниже исходных значений (см. таблицу). Отличие обусловлено значительным увеличением содержания в материале муллита, имеющего пониженную истинную плотность (около 3,15 г/см³). Для образца 6, характеризующегося не только пони-

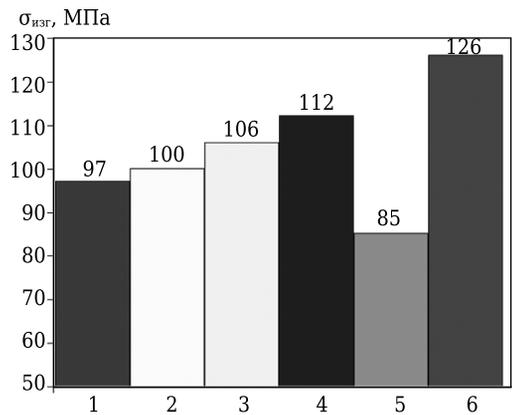


Рис. 8. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ образцов (1–6) после их обжига в туннельной печи

женным содержанием ВДКС (а соответственно, и муллита), но и заметным снижением пористости, значение $\rho_{каж}$ остается неизменным.

Предел прочности при изгибе для большинства образцов (кроме образца 5) находится в ограниченной области значений — от 97 до 126 МПа (см. рис. 8). При этом, как правило, образцам с пониженной пористостью соответствуют повышенные значения $\sigma_{изг}$. Из сопоставления этих показателей до и после обжига при различных температурах (см. рис. 4, а, б) можно отметить следующее. Для образца 6 с максимальным (126 МПа) значением $\sigma_{изг}$ эти данные практически совпадают с показателями после обжига при температурах 1200 °С и выше (см. рис. 4, б, образец 6). Для образцов 1–5 величины $\sigma_{изг}$ после длительного обжига (см. рис. 8) близки или превышают эти значения после обжига при 1400–1600 °С (см. рис. 4, а, б).

Из приведенных и проанализированных данных можно сделать вывод, что длительное воздействие температур 1350–1400 °С не оказывает негативного влияния на свойства изученных материалов. При рассмотрении вопроса о воздействии длительности службы огнеупоров следует отметить, что независимо от вида огнеупорных заполнителей термомеханические свойства и эксплуатационные характеристики как формованных, так и неформованных огнеупоров преимущественно определяются свойствами матричной системы [24], формирующейся в данном случае на основе ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС). После обжига изделий или продолжительной высокотемпературной службы бетонов весь свободный кремнезем в составе матрицы связывается в муллит.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в публикациях [4, 5, с. 225], образцы композиционного состава (90 % боксита + 10 % ВДКС) после обжига при 1500 °С характеризуются массовым содержанием муллита 63,6 %; корунда 31,6 % и 4,8 % составляют другие фазы

(стекло, тиалит и др.). С учетом существенной разницы показателей истинной плотности муллита и корунда объемное содержание их в таком материале составляет 68 и 26 % соответственно. Таким образом, содержание муллита в матричной системе бокситовых керамобетонов многократно (в 7–8 раз) превышает его содержание в заполнителе.

Известно, что образовавшийся в боксите вторичный муллит имеет кристаллы остроконечной формы, что существенно увеличивает термостойкость огнеупоров [5, 6]. Благодаря этому, например, муллитокорундовые огнеупоры МКТП-85 по сравнению с аналогами отличаются меньшей пористостью, значительно (в 2–3 раза) большими прочностью и термостойкостью [23]. В результате достигается их повышенная стойкость в службе. С точки зрения эксплуатации и службы футеровки на основе этих огнеупоров исключительно важным является тот факт, что в процессе службы свойства материалов только улучшаются. При исследовании изделий двух типоразмеров (ТВ 1 и ТВ 2) после 6 мес их эксплуатации в туннельных печах ОАО «Комбинат «Магнезит» было установлено, что термостойкость изделий увеличилась с 12 до 23 теплосмен, прочность повысилась в 1,5 раза, при этом размеры изделий не изменились

(высокое объемопостоянство) [23]. При этом максимальная температура их службы, по всей видимости, достигала 1600 °С.

Таким образом, изучено влияние температуры обжига в интервале 900–1600 °С на процессы спекания и муллитизации образцов, полученных на основе ВКВС композиционного состава из высокоглиноземистого боксита (85–95 %) и высокодисперсного кварцевого стекла (5–15 %). Составы исходных образцов различались не только соотношением компонентов, но и дисперсностью частиц твердой фазы.

В зависимости от температуры обжига установлены три характерные области. Для температурного интервала 900–1200 °С характерно обычное спекание, сопровождающееся незначительной (0,4–0,5 %) усадкой. В области 1200–1450 °С отмечается значительный (1,0–2,5 %) рост образцов, обусловленный муллитизацией. Спекание замуллитизированного материала сопровождается усадкой, характерной для температур, превышающих 1450 °С. Изучено влияние продолжительной термообработки образцов, которая не привела к существенному изменению свойств материала.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.
3. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.
4. **Dobrodon, D. A.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС и керамобетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Я. Ю. Пивинский [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 8. — С. 34–39.
7. **Pivinskii, Yu. E.** Nanoparticles and their effective use in the technology of highly concentrated binding suspensions (HCBS) and refractory castables. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, Ya. Yu. Pivinskii [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 309–313.
8. Керамика из высокоогнеупорных окислов / под ред. Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
9. **Marek, P.** Синтез муллита золь-гель способом / P. Marek, O. Mainsz // Sklo i ceramic. — 2001. — Vol. 52, № 6. — С. 30–33.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.
10. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum – very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 25–31.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 2. Состав и свойства прессованных керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 39–46.
11. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 2. Composition and properties of compacted ceramic

concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 32–38.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 3. Процессы литья и объемопостоянство керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 27–34.

Pivinskii, Yu. E. Preparation and Properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16.

Pivinskii, Yu. E. Thinning. Plastifying and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 419–423.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Thinning, plastifying and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 12–18.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Технологические особенности получения спеченной керамики на основе ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 31–38.

Pivinskii, Yu. E. A technology for preparing sintered ceramics based on bauxite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. S. Ordanyan [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 124–130.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС муллита - высокодисперсная ВКВС кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов, Д. А. Добродон // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 1. — С. 2–6.

Pivinskii, Yu. E. Materials using high - alumina bonding slurries, properties of blended mullite - fine - ground fused silica binders / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov, D. A. Dobrodon // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 11/12. — P. 409–413.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 1. Система плавленный кварц - глинозем / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 7. — С. 18–23.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 1. Molten quartz - alumina system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 7/8. — P. 228–232.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 2. Система плавленный кварц - боксит / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 8. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 2. Molten quartz - bauxite system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 7/8. — P. 274–280.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. Часть 3. Система плавленный кварц - электроплавленный корунд / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 9. — С. 42–46.

Pivinskii, Yu. E. Rheotechnological properties of mixed suspensions in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system and some properties of materials based on them. Part 3. Molten quartz - electrofused corundum system / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timoshenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 9/10. — P. 326–330.

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

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material porosity and strength / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–302.

21. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of the process of centrifugal forming / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Горюховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing, and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

23. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 12. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. A study of components of the binding (matrix) system of new refractories. Part 1. Components and general characteristics of binding system / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 548–552. ■

Получено 26.08.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
Л. В. Остряков, 2015 г.

УДК 666.672:541.16

МИКРОСТРУКТУРА ПОРОШКОВ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА

Исследованы порошки карбоната и гидроксида бериллия в процессе технологического передела для получения чистого порошка ВеО. Порошки предоставлены Ульбинским металлургическим заводом (Республика Казахстан). Установлено, что кристалличность и морфология порошков оксида бериллия в значительной мере зависят от режимов и типа технологической обработки. Микрофотографии порошков различных партий указывают на генетическую связь их морфологии с типом исходного сырья, что, в свою очередь, может существенно влиять на приготовление шликеров и пресс-масс, на формование, а также на спекание керамических изделий и их свойства.

Ключевые слова: *исходное сырье, берилл, вскрытие бериллиевых минералов, гидроксид бериллия, карбонат бериллия, технологический передел, электронно-микроскопическое исследование.*

Одной из важнейших задач является повышение качества оксидной бериллиевой керамики, находящей широкое применение в машиностроении, военной и космической промышленности, радиоэлектронных устройствах и других областях современной техники и специального приборостроения [1–5]. Как известно [5, 6], Россия до настоящего времени не имеет собственного достаточно крупного производства изделий из ВеО-керамики. В июле 2015 г. правительство Среднего Урала и ГК «Ростех» заключили соглашение о создании в Свердловской области на базе Малышевского месторождения изумрудов предприятий по производству бериллия, керамики на его основе и огранке изумрудов [7].

Для получения хорошо спеченных керамических изделий на основе оксида бериллия с плотностью, приближающейся к теоретической, имеющих высокие механические и физико-химические свойства, необходимо создать стабильную технологию получения исходных порошков ВеО, при этом необходимо контролировать не только зерновой состав исходных порошков, распределение и влияние примесных фаз, но и форму частиц порошка ВеО — его морфологию. Форма зерен порошка оксида бериллия для изготовления керамических изделий — очень важный критерий и может оказывать существенное влияние на приготовление шликеров и пресс-масс и плотность при спекании, которая тем больше, чем меньше размер зерен и чем ближе их форма к сферической

[1, 8]. Прочность спеченной керамики уменьшается с увеличением размера зерен [1, 9]. В связи с этим особенно актуально тщательное исследование структурных, геометрических и физико-химических свойств порошков ВеО из гидроксида (ГБ) или карбоната (КБ) бериллия, из которых очень часто в процессе вскрытия бериллиевых минералов и применения различных технологических переделов получают чистый порошок ВеО.

В связи с развитием нанотехнологий нами теоретически обоснована технология получения нанопорошка ВеО путем термовакuumного разложения бериллийсодержащих солей, гидроксида или карбоната бериллия [10]. Ранее [11] самосогласованным *ab initio* методами Хартри – Фока и функционала электронной плотности — дискретного варьирования — проведено моделирование атомной структуры и исследованы стабильность, электронное строение и параметры межатомных взаимодействий серии нанокластеров оксида бериллия: Ве₄О₄, Ве₁₂О₁₂, Ве₁₆О₁₆. Теоретически установлено, что кластерообразование в системе Ве–О энергетически выгодно, а наиболее стабильной формой образующихся нанокластеров Ве_nО_n (при n = 4) является полиэдрическая (фуллереноподобная). Нагревание образцов порошков ГБ в камере масс-спектрометра показало, что разложение ГБ в вакууме также сопровождается образованием кластеров типа Ве₄О₄. Учитывая высокую токсичность высокодисперсного порошка ВеО (ВеО относится к первому классу опасности), основной проблемой при внедрении термовакuumного метода в промышленность является сто-процентное улавливание наночастиц порошка ВеО в камере в процессе его получения.

Метод получения нанопорошка ВеО и других высокотемпературных оксидов путем лазерной абляции керамики в промышленном



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

масштабе неприемлем, поскольку обладает малой производительностью, составляющей всего 50–80 г в сутки [12]. Работа с нанопорошками ВеО требует дальнейшего совершенствования техники и технологии его получения, а также ужесточения требований к защите персонала, что сильно повышает стоимость изделий из ВеО-керамики.

Наиболее приемлемыми методами промышленного получения порошка ВеО и изделий на его основе являются традиционные, разработанные ранее и используемые несколько десятилетий классические методы получения порошка ВеО [1, 2].

Свойства ВеО-керамики в значительной степени зависят от физико-химических свойств порошков. Удлиненные микрокристаллы в порошке ВеО приводили к заметно выраженной текстуре в структуре керамических изделий, полученных методом экструзии. Степень выраженности текстуры увеличивалась с ростом размера микрокристаллов в порошке. В зависимости от направления нами установлено изменение скорости распространения ультразвука в керамических образцах, имеющих частично текстурированную структуру, связанную с формой микрокристаллов ВеО-порошков [13]. Поскольку скорость ультразвука и теплопроводность в ВеО-керамике имеют сходные механизмы распространения, обусловленные собственными колебаниями ионов в кристаллической решетке и сильно зависящими от средней длины свободного пробега фононов, то такую аномалию можно ожидать и для изменения теплопроводности в текстурированной керамике [4].

Существует множество технологических схем получения порошков ВеО и изделий на его основе [1]. Порошки оксида бериллия, применяемые в производстве керамики в промышленных условиях, обычно получают из технического гидроксида, карбоната или сульфата бериллия, образующихся после вскрытия бериллиевых минералов. Из них путем специальных технологических процессов получают чистые порошки ВеО.

В качестве сырья для получения ГБ, КБ и ВеО-порошка из них в большинстве случаев используют следующие минералы: берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, хризоберилл BeAl_2O_4 и фенакит Be_2SiO_4 [14]. На Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан) берилл является основным минералом. Для разложения берилла и получения ВеО предложено большое количество разнообразных способов. Он слабо растворим как в кислотах, так и в щелочах. Его можно перевести в раствор лишь после сплавления или спекания с вскрывающими реагентами, например с кремнефторидом натрия, содой, известью [1, 15–18].

Широкое распространение в промышленности получил сульфатный метод вскрытия бе-

рилла с применением комплексных фторидов и метод хлорирования [16, 17]. Исходный тонкоизмельченный берилл обрабатывают щелочами и кислотами. При щелочной обработке берилл плавится с известью во вращающихся плавильных печах. Жидкий расплав гранулируется вливанием в воду и разлагается серной кислотой. При этом BeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфаты других примесей растворяются и могут быть отфильтрованы от нерастворимой кремниевой кислоты. $\text{Be}(\text{OH})_2$ получают из сульфата бериллия при воздействии аммиаком. Имеющийся в растворе $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяется от $\text{Be}(\text{OH})_2$ обработкой карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [1, 18].

При кислотной обработке кислым фторидом натрия NaHF_2 смесь тонкоизмельченного берилла (1 часть $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и 2 части NaHF_2) при добавке воды брикетируют и прокаливают при 873–1073 К. Образующийся BeF_2 выщелачивают и нейтрализуют раствором NaOH . Получившиеся NaHF_2 и $\text{Be}(\text{OH})_2$ разделяют, поскольку гидроксид бериллия выпадает в осадок. $\text{Be}(\text{OH})_2$ после промывки, сушки и прокаливания при 1473 К превращается в тонкокристаллический оксид бериллия [1, 18].

В настоящее время разработан автоклавный метод вскрытия бериллиевых минералов [19, 20].

Приведенными выше способами вскрытия бериллиевых минералов для получения ВеО, как правило, получают исходные ГБ или КБ, содержащие значительное количество примесей. В процессе получения порошка ВеО производится дополнительная его очистка после прокаливания при различных температурах и применения других технологических операций.

Как установлено, гидроксид бериллия может существовать в трех состояниях: аморфном, кристаллическом $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ (метастабильная фаза) и кристаллическом $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ (стабильном) [21, 22]. Аморфный гидроксид бериллия с переменным количеством воды $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ может переходить в метастабильную α -форму, которая самопроизвольно переходит в кристаллическую β -форму [22]. Свойства и структура гидроксида бериллия в значительной степени определяются условиями его получения. Аморфный $\text{Be}(\text{OH})_2$ особенно химически активен в момент образования. На воздухе при комнатной температуре $\text{Be}(\text{OH})_2$ активно поглощает углекислый газ с образованием основной соли примерного состава $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be}(\text{OH})_2$.

Метастабильная фаза, или α -форма $\text{Be}(\text{OH})_2$, получается при старении свежееосажденного аморфного $\text{Be}(\text{OH})_2$. Рентгенофазовый анализ показал, что старение аморфного $\text{Be}(\text{OH})_2$ сопровождается образованием кристаллической структуры [21]. Стабильный $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ получается несколькими способами. Среди них наиболее известен метод осаждения из раствора BeSO_4 аммиаком и кипячения при рН, равном 7 [22]. При

других условиях осаждается $\alpha\text{-Be(OH)}_2$, который получается в виде аморфного продукта. В результате старения обе формы переходят в $\beta\text{-Be(OH)}_2$.

Карбонат бериллия представляет собой соединение переменного состава, в котором содержится от двух до пяти молекул Be(OH)_2 на каждую молекулу BeCO_3 [23]. Это молярное соотношение может изменяться в зависимости от условий его получения. Поэтому КБ имеет переменный состав $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Он рассматривается как твердый раствор нормально-го карбоната и гидроксида бериллия. Карбонат бериллия получается при пропускании CO_2 через суспензию свежесаженного Be(OH)_2 при различных температурах [22]. Например, при комнатной температуре получается КБ состава $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be(OH)}_2$. Поэтому, как будет показано далее, КБ в своем составе имеет большее количество аморфной фазы, чем ГБ.

На Ульяновском металлургическом заводе имеется стандарт предприятия СТП 197-84 на исходный концентрат бериллия, который получают в виде водной пульпы или пасты гидрометаллургическим способом. Согласно СТП 197-84 исходные сырьем для получения ВеО являются:

- концентрат бериллиевый флотационный (ОСТ 95 204-203);
- концентрат бериллиевый рудоразборный (ОСТ 95 37-77);
- отходы бериллиевые (СТП 228-86).

По химическому составу водная пульпа и паста исходного концентрата должны соответствовать следующим нормам на содержание основных примесей по отношению к Ве, мас. %: Fe 1,0, Al 0,8, Ca 0,8, Si 0,8, Cr 0,12. Массовая доля влаги в пасте концентрата бериллия должна быть не более 30 мас. %.

Согласно ТУ 95.143-79 содержание различных примесей в низкообоженном порошке ВеО должно быть не более, мас. %: В $1,0 \cdot 10^{-4}$, Cd $15,0 \cdot 10^{-5}$, Li $7,0 \cdot 10^{-4}$, Mn $36,0 \cdot 10^{-4}$, Ni $36,0 \cdot 10^{-3}$, Fe $6,0 \cdot 10^{-2}$, Ca $5,0 \cdot 10^{-2}$, Si $6,0 \cdot 10^{-2}$, Mg $6,0 \cdot 10^{-2}$, Cu $36,0 \cdot 10^{-4}$, Al $1,0 \cdot 10^{-1}$, Zn $36,0 \cdot 10^{-3}$, Cr $9,0 \cdot 10^{-3}$, Na $36,0 \cdot 10^{-3}$. Удельная поверхность порошка должна находиться в пределах 0,6–1,5 м²/г.

В промышленности широко используется порошок ВеО чистотой 99,9 мас. %. Субмикронный порошок ВеО (со средним размером зерна

в диапазоне 1–2 мкм) используется преимущественно для изготовления ВеО–UO₂-топливных элементов. Порошок ВеО со средним размером микрокристаллов в диапазоне 2–8 мкм используется для изготовления различных изделий из керамики чистотой от 96 до 99,6 мас. % [1].

На Ульяновском металлургическом заводе (УМЗ) промышленным способом получали порошок оксида бериллия трех сортов:

- технический ВеО (96–98 мас. %) разложением технического ГБ карбонатной очистки [1];
- порошок ВеО высокой чистоты (99,5–99,8 мас. %) ацетатной очистки (пушонка) путем двукратной перегонки основного ацетата бериллия. Основной ацетат, очищенный от примесей, подвергается разложению при 873–973 К с образованием ВеО [1, 24];
- высокообоженный ВеО ацетатной очистки (99,4–99,7 мас. %), который спекается при температуре около 2220 К [24];
- низкообоженный порошок ВеО (Н-4) разложением ГБ щелочной очистки.

Сейчас получают только порошок типа Н-4

В настоящей работе исследованию подвергнуты исходные порошки гидроксида $\beta\text{-Be(OH)}_2$ и карбоната бериллия $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученные с УМЗ и подвергшиеся различной технологической обработке для получения чистого низкообоженного порошка ВеО. Основные стадии передела согласно технологической схеме приведены в таблице.

Рентгенофазовые исследования указывают на наличие в исходном сырье (ГБ и КБ) кристаллической структуры, имеющей примитивную ромбическую сингонию с параметрами элементарной ячейки, нм: $a_0 = 0,4614$; $b_0 = 0,6950$; $c_0 = 0,4622 \pm 0,0005$. В ходе технологической операции ВБ-9 (773 К) происходит перестройка ромбической структуры в гексагональную. В процессе термообработки исходных ГБ и КБ при 773 К происходит их дегидратация и разложение с образованием продуктов, изоструктурных с ВеО. Методом протонного магнитного резонанса (ПМР) и рентгеноструктурных исследований установлено существование в процессе дегидратации и разложения ГБ промежуточной оксидно-гидроксидной фазы [25, 26]. Анализ данных ПМР и рентгенографии порошков ГБ и

Основные стадии технологического передела образцов порошков гидроксида и карбоната бериллия

Технологический передел	Вид перерабатываемого оксидного порошка, соответствующий наименованию технологического передела
Исходное сырье (СТП 197-84)	Карбонат или гидроксид бериллия
После начального прокаливания (ВБ-9)	Порошок ВеО после прокаливания исходного сырья при 773 К
Перед выщелачиванием	Порошок ВеО после прокаливания брикетов при 1473 К и измельчения до крупности 0,315 мм (100 %)
После химической очистки и сушки	Порошок ВеО после солянокислой химической очистки и сушки при 773 К
После виброуплотнения (ВМ-50)	Порошок ВеО после виброуплотнения
После просева (ТУ 95.143-79)	Уплотненный порошок ВеО после просеивания через сито с размером ячейки 0,1 мм

КБ после термообработки при 773 К свидетельствует об образовании соединения, занимающего промежуточное положение между ГБ и ВеО. Термообработка порошка при 1473 К приводит к получению стабильного соединения α -ВеО.

Суммируя полученные результаты рентгенографических исследований, можно утверждать, что «исходное сырье» $x\text{BeCO}_3 \cdot y\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученное по карбонатной технологии, состоит из кристаллической и аморфной фаз. Сравнивая дифрактограммы исходных ГБ и КБ, можно заметить, что в последнем отсутствует кристаллическая фаза BeCO_3 и имеется только фаза $\text{Be}(\text{OH})_2$. Кристаллическая фаза соответствует соединению β - $\text{Be}(\text{OH})_2$. Образцы порошков из ГБ, полученных по щелочной технологии, представляют собой однофазный хорошо закристаллизованный продукт β - $\text{Be}(\text{OH})_2$. Рентгенодифракционные пики порошков КБ после технологической операции ВБ-9 отличались значительной шириной и гораздо меньшей относительной интенсивностью по сравнению с аналогичными пикам порошков ГБ вследствие наличия большего количества аморфной или мелкой фракции микрокристаллов.

Кристаллическая структура порошков из ГБ по данным рентгенографии и электронной микроскопии более совершенна, чем у полученных из КБ.

Морфологию частиц изучали с помощью электронного микроскопа при увеличениях в 4000–30000 раз. Ниже приведены результаты электронно-микроскопических исследований порошков на различных стадиях технологического передела.

ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ — ГИДРОКСИД И КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

Морфология порошков, полученных из КБ и ГБ, различна. В порошках из исходного КБ преобладает аморфная фаза, в то время как в порошках из ГБ преобладает, наоборот, кристаллическая фаза в форме β - $\text{Be}(\text{OH})_2$ в виде идиоморфных кристаллитов ромбического дипирамидального габитуса, а также параллельных сростков кристаллитов псевдооктаэдрического облика (рис. 1–3). В исходном сырье ГБ отсутствует глобулярная структура с гипидиоморфными выделениями (см. рис. 2, 3).

ПОСЛЕ НАЧАЛЬНОГО ПРОКАЛИВАНИЯ (ВБ-9)

При начальном прокаливании порошков при 773 К происходит разложение исходного сырья с образованием ультрадисперсного порошка ВеО. Для образцов из КБ характерно наличие большого количества глобул и присутствие аморфной фазы, последнее не особенно характерно для порошков ГБ, в которых присутствует большое количество

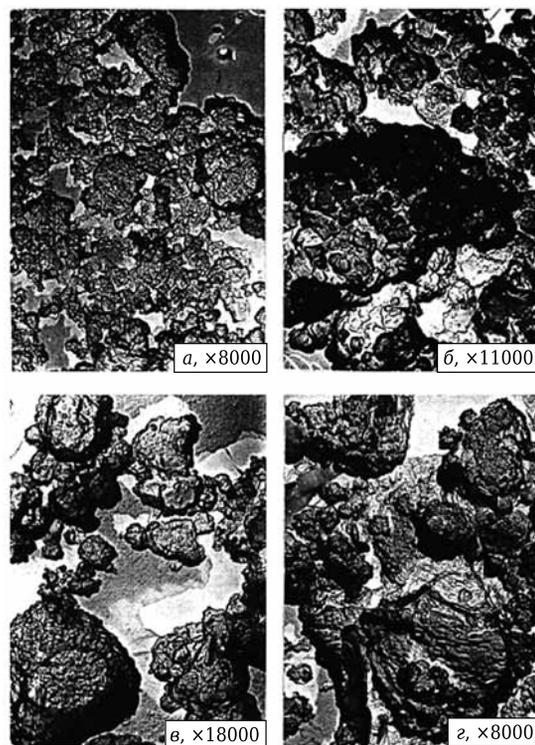


Рис. 1. Микрофотографии порошков исходного сырья в виде карбоната бериллия (различные партии образцов): а, в — глобулярная структура с кристаллическими зародышами; б, з — гипидиоморфные выделения на фоне глобулярной структуры

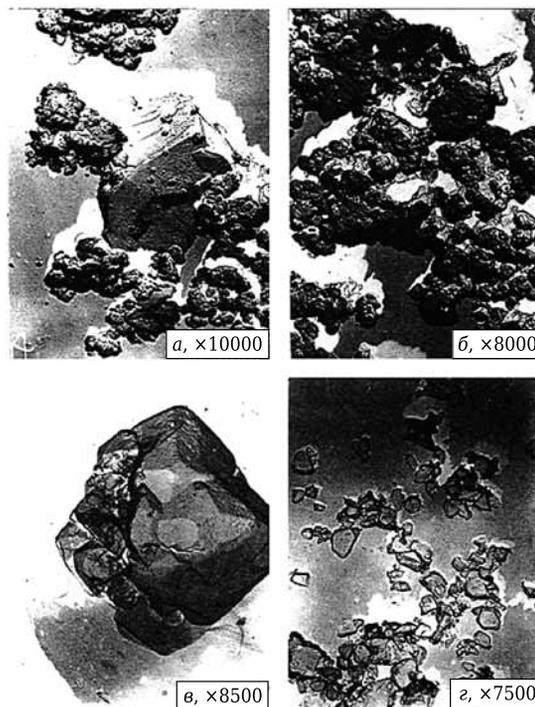


Рис. 2. Микрофотографии порошков карбоната бериллия (а, б) и гидроксида бериллия (в, з): а, б — ксеноморфные выделения; в — параллельные сростки кристаллов псевдооктаэдрического облика; з — гипидиоморфные кристаллиты

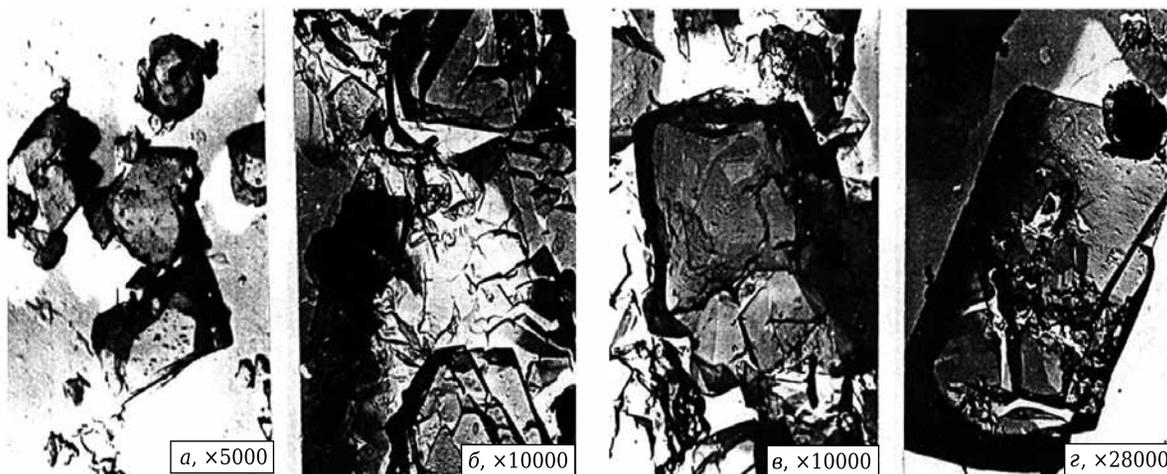


Рис. 3. Микрофотографии порошков исходного сырья в виде гидроксида бериллия: *а* — идиоморфные выделения кристаллитов псевдооктаэдрического облика; *б* — параллельные сростки кристаллитов псевдооктаэдрической формы; *в* — псевдокубические кристаллиты дипирамидального облика; *г* — идиоморфные кристаллиты призматического облика ромбической сингонии искаженного типа

крупных поликристаллов BeO , образующихся в результате прокаливания при 773 К (рис. 4, 5).

ПОСЛЕ ПРОКАЛИВАНИЯ ПРИ 1473 К (ПЕРЕД ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ)

Термообработка порошков при 1473 К сопровождается появлением большого количества кристаллитов различного размера и формы (рис. 6). Порошки, полученные из КБ, имеют большое количество сравнительно хорошо сформированных кристаллов гексагональной сингонии в присутствии мелкой фракции сферолитового типа. Для образцов порошков из ГБ наиболее характерны идиоморфные выделения псевдооктаэдрической формы предположительно ромбической сингонии, а также комбинационные кристаллы с формами пинакоида, гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды.

ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ И СУШКИ

Очистку прокаленного при 1473 К порошка BeO осуществляли перемешиванием в растворе 20

%-ной соляной кислоты в течение нескольких часов. Очищенный и промытый водой порошок под-

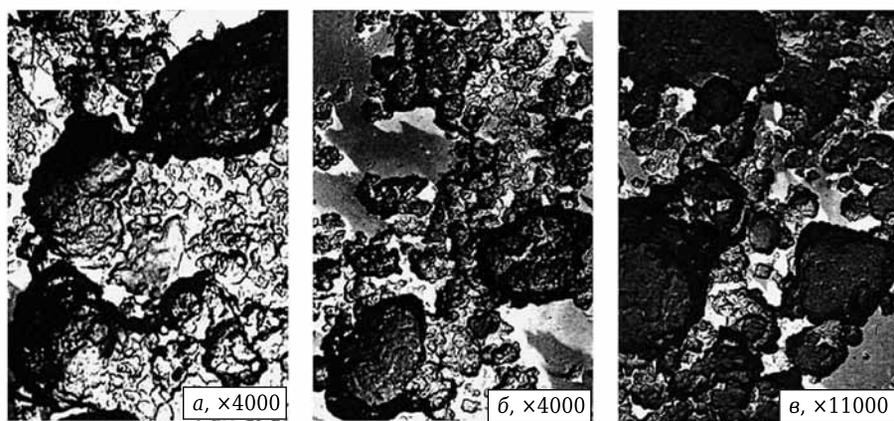


Рис. 4. Микрофотографии порошков карбоната бериллия после начального прокаливания при 773 К: *а-в* — глобулярная структура с гипидиоморфными выделениями

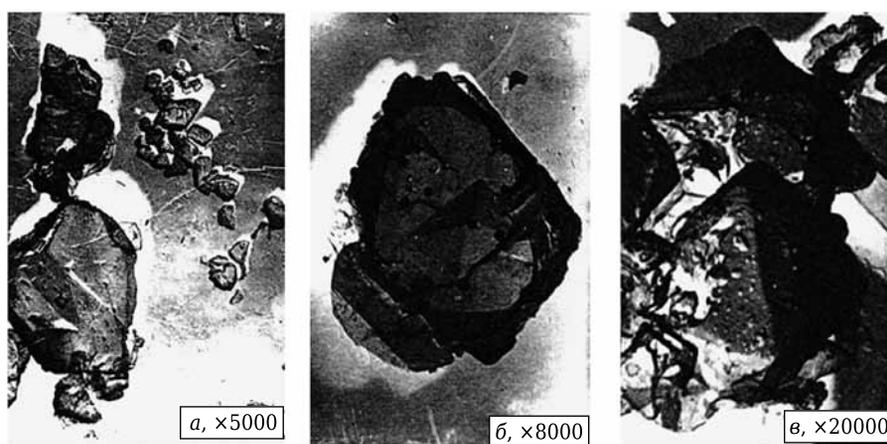


Рис. 5. Микрофотографии порошков гидроксида бериллия после начального прокаливания при 773 К: *а* — идиоморфные выделения псевдокубического (тетрагонального) облика; *б* — параллельные сростки псевдооктаэдрического облика (предположительно ромбической сингонии); *в* — идиоморфные выделения и двойниковые срастания

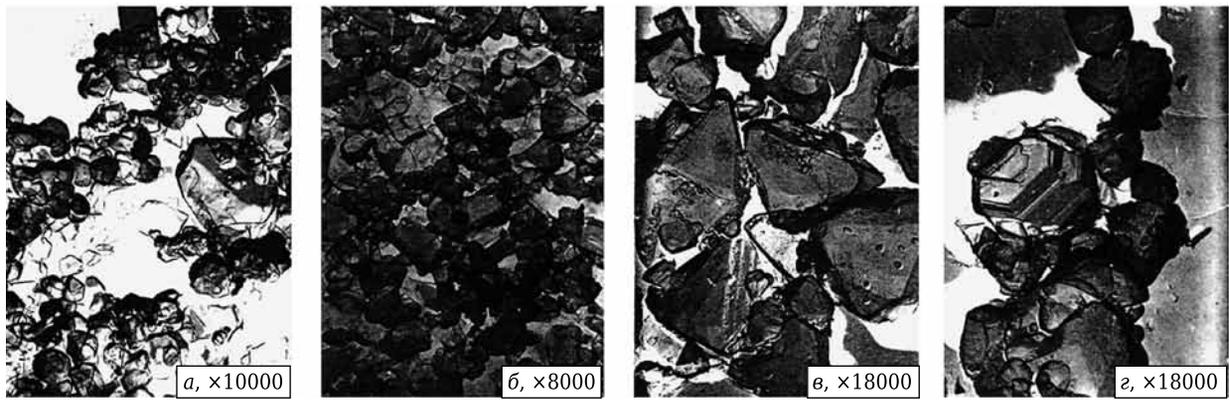


Рис. 6. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных путем прокаливания при 1470 К карбоната (а, б) и гидроксида (в, з) бериллия: а — сегрегационные выделения сферических кристаллитов; б — гексагональные микрокристаллы и сегрегационные выделения; в — идиоморфные выделения псевдооктаэдрической формы; з — идиоморфные комбинационные микрокристаллы с формой пинакоида гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды

вергали сушке при 773 К, затем исследовали микроскопически. Выяснено, что химическая очистка не приводит к каким-либо качественным изменениям в микроструктуре порошков и не отражается на морфологии микрокристаллов BeO (рис. 7).

ПОСЛЕ ВИБРОУПЛОТНЕНИЯ (ВМ-50)

Порошки BeO после химической очистки подвергали уплотнению в вибробарабане с шарами из BeO. При этом микрокристаллы BeO сцепляются и легче уплотняются. В вибробарабане микрокристаллы BeO превращаются в мельчайшие гранулы. Виброуплотнение приводит к некоторой диспергации поверхности и созданию большого количества активных поверхностных дефектных центров, которые в последующем могут понижать температуру спекания за счет увеличения реакционной способности порошков.

После виброуплотнения отмечено некоторое увеличение мелкой фракции в порошках, представленных сферическими кристаллитами. В порошках из КБ, как и ранее, преимущественно наблюдаются гипидиоморфные и идиоморфные

микрокристаллы гексагонального облика, а также идиоморфные микрокристаллы псевдогексагонального габитуса. Последние нехарактерны для порошков, полученных из исходного ГБ, которые содержат в гораздо большем количестве идиоморфные микрокристаллы пирамидального и ромбического габитуса. Кроме того, в порошках BeO из ГБ значительно меньше мелкой фракции. В порошках из КБ наблюдали сегрегационные выделения большого количества сферических и гексагональных кристаллитов. Сегрегации, вероятно, обусловлены силами электростатического происхождения, возникающими в результате деформации поверхности кристаллитов при ударах и раскалывании.

ПОСЛЕ ПРОСЕВА

Если при получении керамических изделий использовать непросеянный порошок BeO, полученный после термообработки исходного гидроксида или карбоната бериллия с большим разбросом микрокристаллов по размерам, то в них наблюдается колебание плотности и значительные колебания размеров микрокристаллов.

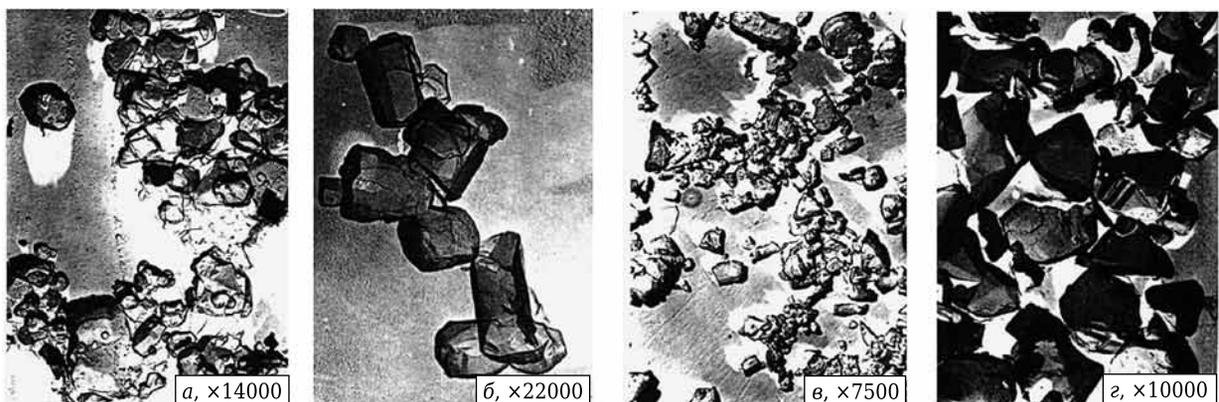


Рис. 7. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната (а, б) и гидроксида (в, з) бериллия и подвергнутых химической очистке и сушке: а, б — идиоморфные выделения гексагонально-призматического облика; в — идиоморфные выделения призматического и изометрического облика; з — изометрические выделения псевдокубического и гексагонального облика

Уплотненный порошок оксида бериллия просеивали через сито с отверстиями 0,1 мм. Порошок BeO после виброуплотнения под названием низкообожженный порошок Н-4 рассеивали на двух ситах на фракции $-0,315$ мм и от $+0,315$ до 1 мм. Порошок $-0,315$ мм поступал на полусухое прессование, фракция $+0,315$ мм — на приготовление шликера.

Микрофотографии порошков различных партий свидетельствуют о генетической связи их морфологии с типом «исходного сырья» и режимами технологической обработки. Порошки BeO , полученные из КБ, содержат после просева большее

количество как мелкой фракции, так и сравнительно хорошо сформированных микрокристаллов гексагонально-призматического облика (рис. 8, 9), что отличает их от порошков из ГБ, состоящих преимущественно из микрокристаллов ромбического сингонии в форме ромботетраэдров (рис. 9, 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, «исходное сырье» карбонат бериллия состоит из кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза соответствует соединению $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$, для которого определен тип струк-

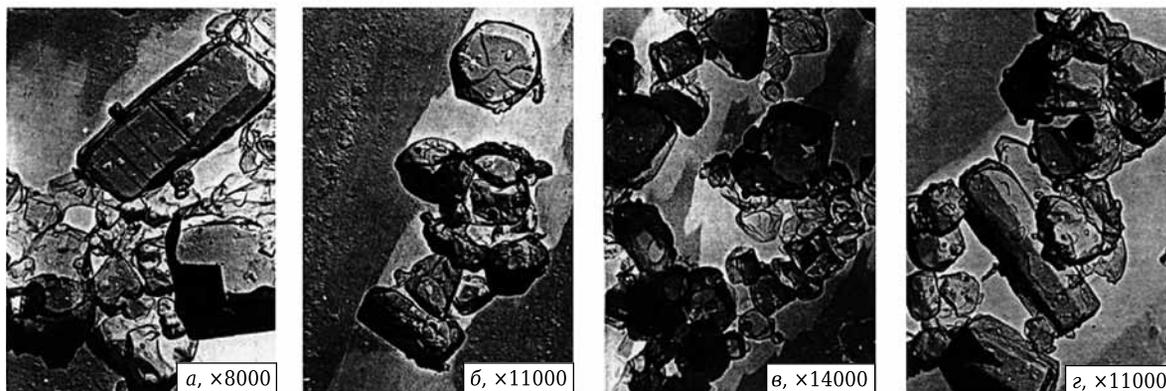


Рис. 8. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната бериллия и подвергнутых просеву: а-г — идиоморфные кристаллы гексагонально-призматического облика

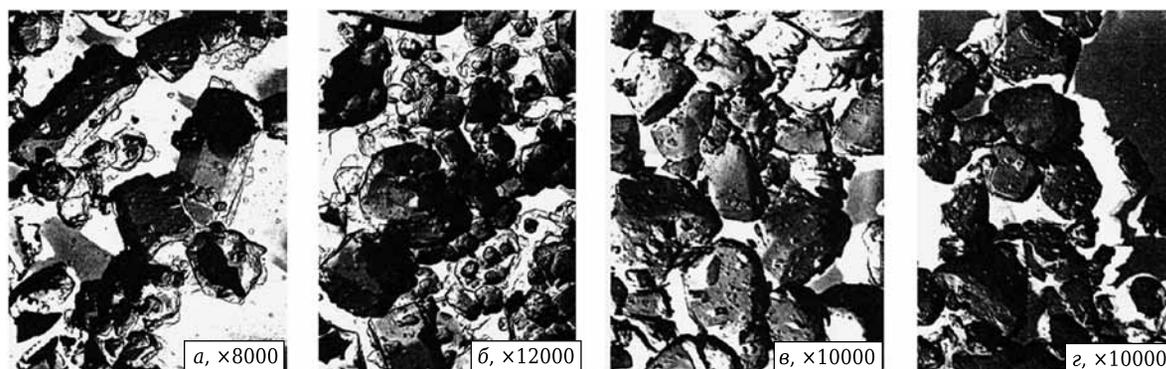


Рис. 9. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из карбоната (а, б) и гидроксида (в, г) бериллия и подвергнутых просеву: а, б — идиоморфные микрокристаллы гексагонально-призматического облика; в, г — идиоморфные микрокристаллы ромботетраэдрического облика

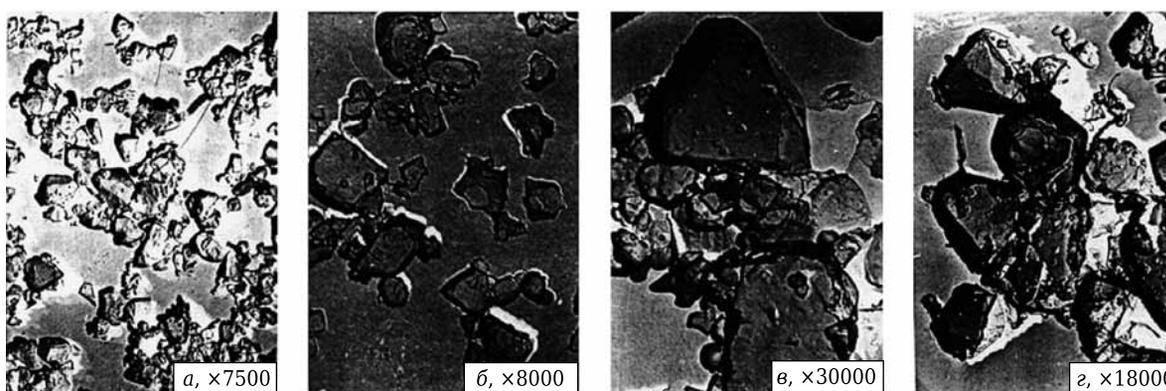


Рис. 10. Микрофотографии порошков оксида бериллия, полученных из гидроксида бериллия и подвергнутых просеву: а-г — идиоморфные изометрические кристаллы ромботетраэдрического облика разной крупности

туры. BeCO_3 имеет аморфный характер. Образцы порошков гидроксида бериллия представляют собой однофазный хорошо закристаллизованный продукт $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$.

В результате проведенных электронно-микроскопических исследований установлено, что кристалличность и морфология порошков оксида бериллия в значительной мере зависят от режимов технологической обработки. Микрофотографии

порошков различных партий указывают на генетическую связь их морфологии с типом исходного сырья — карбоната или гидроксида бериллия, что, в свою очередь, может существенно влиять как на приготовление шликеров и пресс-масс, так и на спекание керамических изделий и их свойства. Тип исходного сырья в основном определяет морфологию кристаллитов порошков BeO , прошедших различные этапы технологической обработки.

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УРО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.
4. **Акишин, Г. П.** Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapor [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.
5. **Куйко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO -керамики в электронной технике / В. С. Куйко, В. Я. Вайспапир // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
6. **Куйко, В. С.** Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия / В. С. Куйко // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 7–11.
7. **Kijko, V. S.** The state of the raw materials base and the need to produce beryllium oxide-based ceramic in Russia / V. S. Kijko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 5–9.
8. **Соломатов, С. И.** Как забрать бериллий / С. И. Соломатов // Областная газета (Свердловской обл.). — 2012. — 20 января.
9. В Свердловской области возродят изумрудные гранильни [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://mail.ru/inregions/ural/66economics/22398544/>.
10. **Funston, E. S.** Preparation of high purity BeO Powder / E. S. Funston, W. J. Kirpatrick, P. P. Turner // J. Nucl. Mater. — 1964. — Vol. 11, № 3. — P. 310–319.
11. **Johnson, Ralph E.** Hot-pressing high-density mail grain size Beryllia / Ralph E. Johnson // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1964. — Vol. 43, № 12. — P. 886–888.
12. **Куйко, В. С.** Особенности термовакuumного разложения гидроксида и основного карбоната бериллия / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, И. Д. Кащеев [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 12. — С. 2012–2015
13. **Еняшин, А. Н.** Нанокластеры оксида бериллия: квантово-химическое моделирование электронного строения и химической связи / А. Н. Еняшин, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов [и др.] // ЖНХ. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 979–985.
14. **Vagayev, S. N.** Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth / S. N. Vagayev, V. V. Osipov, V. A. Shitov [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 4257–4262.
15. **Куйко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 / В. С. Куйко, Ю. И. Кололиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.
16. **Buresch, F.** Berylliumoxid - Thoriumoxid und Zirkondioxid - Keramiken / F. Buresch // Radex Rundschau. — 1983. — № 1/2. — S. 133–145.
17. **Коленкова, М. А.** Металлургия рассеянных и легких редких металлов / М. А. Коленкова, О. Е. Крейн. — М. : Metallurgia, 1977. — С. 326–340.
18. **Зеликман, А. Н.** Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. — М. : Metallurgia, 1983. — С. 552, 553.
19. **Дарвин, Дж.** Бериллий / Дж. Дарвин, Дж. Баддери ; пер. с англ. — М. : Изд-во иностр. лит., 1962. — 167 с.
20. **Палацкий, А.** Техническая керамика / А. Палацкий ; пер. с нем. М. Л. Миркина ; под ред. П. О. Грибовского. — М. - Л. : Госэнергоиздат, 1959. — 176 с.
21. **Михайлов, Ю. М.** Новые направления в технологии первичной переработки бериллиевого сырья / Ю. М. Михайлов, В. А. Пчёлкин, Ю. И. Остроушко [и др.] // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 138–145.
22. **Журкова, З. А.** Физико-химические основы комплексной переработки флюорит-бериллиевых концентратов / З. А. Журкова, Г. И. Костенко / Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Минеральное сырье (ВИМС). — 2000. — Т. II, № 7. — С. 89–93.
23. **Коленкова, Р. М.** Изучение физико-химических свойств гидроксида бериллия / Р. М. Коленкова, Т. Д. Блистанова, Р. М. Бакашева [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1973. — № 4. — С. 82–85.
24. **Блешинский, С. В.** Химия бериллия / С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова, И. Г. Дружинин. — Фрунзе : АН Кирг. ССР, 1955. — 201 с.
25. **Эверест, Д.** Химия бериллия / Д. Эверест. — М. : Химия, 1968. — 294 с.
26. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
27. **Плетнев, Р. Н.** Протонный магнитный резонанс в гидроксиде бериллия и продуктах его термического разложения / Р. Н. Плетнев, В. С. Куйко, А. А. Непряхин [и др.] // Сб. тр. 7-го Междунар. симпоз. «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004. ISBN № 5-8480-0449-8. Сочи, 2004. — С. 133–135.
28. **Плетнев, Р. Н.** Протонный магнитный резонанс и состояние водорода в гидроксиде бериллия / Р. Н. Плетнев, В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 39–41.
29. **Pletnev, R. N.** Proton magnetic resonance and the state of hydrogen in beryllium hydroxide / R. N. Pletnev, V. S. Kijko, Yu. N. Makurin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 4. — P. 273–275. ■

Получено 12.09.15
© В. С. Куйко, 2015 г.

М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов^{1,2}, К. Х. Н. Д. И. Калугин^{1,2},
К. Х. Н. А. П. Малахо^{1,2}, А. Д. Рогозин³

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

³ ФКП «Алексинский химический комбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 665.6-404

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ: ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И УГЛЕРОДНЫХ АДДИТИВОВ НА СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ

Проведено исследование влияния модификации каменноугольных пеков различными аддитивами: поверхностно-активными веществами (ПАВ), углеродсодержащими модификаторами и добавками высокотемпературных связующих. При использовании ПАВ наблюдается уменьшение вязкости системы исходный пек – модификатор, причем при концентрации 7 мас. % наиболее эффективно использование олеиновой кислоты, а при концентрации 10 мас. % — миристиновой кислоты. В обоих случаях вязкость уменьшается почти в 10 раз относительно вязкости исходного пека. В случае углеродсодержащих аддитивов вязкость увеличивается, так же как и при использовании высокотемпературного связующего. Было исследовано влияние модификаторов на выход коксового остатка. При модификации пеков ПАВ снижение коксового остатка подчиняется правилу аддитивности, что объясняется полным удалением ПАВ из системы пек – модификатор. При использовании углеродсодержащих модификаторов и высокотемпературного связующего коксовый остаток увеличивается также по правилу аддитивности.

Ключевые слова: каменноугольный пек, вязкость, коксовый остаток, поверхностно-активное вещество, углеродный модификатор.

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек применяется в качестве сырьевого материала в различных областях [1, с. 28; 2, с. 100; 3, с. 991, 992; 4]: в электродной, автомобильной, авиакосмической, ядерной промышленности, в черной и цветной металлургии. Его используют как в качестве связующего-биндера [5, с. 170] (от англ. binder — связующее), так и в качестве пропиточного пека-импреганта (от англ. impregnant) [6, с. 380].

В процессе получения электродной продукции и композиционных материалов различного назначения используются два вида пека: рядовой (выход коксового остатка — 50 мас. %) и высокотемпературный (выход коксового остатка 80–88 мас. %). При этом в качестве связующего на стадии формования первичной заготовки может использоваться пек различных марок — от среднетемпературного до пека с повышенной температурой размягчения. Выбором того или иного пека определяют начало и режим физико-химических процессов карбонизации.

В настоящее время для регулирования показателей свойств пеков применяется их модификация различными аддитивами. При использовании различных типов модификаторов удается получить материалы, которые используются в качестве связующих, входят в рецептуру коксовых и коксопексовых композиций.

Широко используемыми модификаторами являются поверхностно-активные вещества. ПАВ используют при получении композиций с улучшенными адгезионными свойствами для дорожного строительства [7–10]. Смесевые композиции на основе пеков и ПАВ применяют в электродной промышленности [11, 12]. Описано использование ПАВ при формовании пекового углеродного волокна [13]. Отмечается, что введение ПАВ способствует стабилизации процесса вытягивания волокна из расплава. По мнению авторов работ [14, 15], ПАВ способны взаимодействовать с функциональными группами пека, что приводит к изменению физико-химических показателей получаемых материалов. Кроме того, их введение способствует более равномерному распределению частиц твердого модификатора в коксопексовых композициях. Помимо указанных функций ПАВ выполняют следующие [16]:

– экранирование поверхности углеродных порошков, в результате чего снижается способность



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@yandex.ru

к образованию агрегатов частиц, что обуславливает плотность прессовок;

- дополнительная пластификация композиций и стабилизация их свойств;
- улучшение физико-химических параметров;
- изменение условий коксования связующего, которое оказывает влияние на формирование пористой структуры образующегося пекового кокса и углеграфитового материала в целом.

Используемые в качестве аддитивов твердые углеродные модификаторы оказывают существенное влияние на структуру образующейся углеродной матрицы. Чаще всего для модификации используются коксы [17, 18]. Было замечено, что при использовании угля [19] в качестве модификатора и 100 %-ного мезофазного пека в качестве исходного материала наблюдается снижение содержания мезофазы, однако прочность образующихся углеродных материалов увеличивается. Помимо коксов в качестве аддитивов применяют сажу [20], добавление которой приводит к получению мезофазной структуры с размерами доменов до 40 мкм.

При получении углерод-углеродных композиционных материалов также используются различные наноразмерные аддитивы для модификации свойств матрицы и композитов в целом. При модификации связующих наноаддитивами важное значение имеет способ получения смеси.

При формировании композиции возникает проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что значительно усложняет получение однородной смеси [21, с. 27; 22].

При рассмотрении свойств пековых связующих, применяемых как для формирования «зеленых» заготовок и углеродных преформ для композиционных материалов, так и для дальнейших циклов жидкофазного уплотнения пористых полуфабрикатов, важное значение имеют вязкостные свойства прекурсоров, а также величина коксового остатка для образования плотного каркаса матрицы. В настоящей работе было исследовано влияние модификации каменноугольных пеков различными аддитивами: ПАВ, углеродсодержащими модификаторами и добавками высокотемпературных связующих с целью оценки их влияния на свойства композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пековых связующих использовали каменноугольные пеки с различной температурой размягчения: среднетемпературный ВХ и высокотемпературный НР. В качестве модификаторов применяли различные ПАВ и углеродсодержащие аддитивы. Основные характеристики исходных материалов и модификаторов приведены в табл. 1–4.

Таблица 1. Характеристика исходных каменноугольных пеков

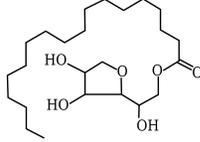
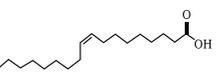
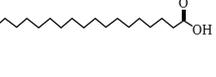
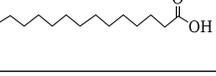
Характеристика	Каменноугольный	
	ВХ	НР
Температура размягчения T_p (по методу «кольца и шара»), °С (ГОСТ 9950, п. 5)	118,3	164,2
Количество веществ, нерастворимых в хинолине α_1 , мас. % (ГОСТ 10200, п. 4.4.1)	4,6	36,9
Количество веществ, нерастворимых в толуоле α , мас. % (ГОСТ 7847)	30,3	51,0
Выход летучих веществ V , мас. % (ГОСТ 9951)	56,9	35,6
Коксовый остаток CV , мас. % (DIN 51905)	60,5	80,1

Таблица 2. Перечень пековых связующих и веществ, используемых для их модификации

Вещество	Характеристика связующего	Производитель
Пековое связующее:		
ВХ95KS	Среднетемпературный связующий пек	Компания «RÜTGERSBasicAromatics GmbH»
НР 180М	Высокотемпературный пек	То же
Модификаторы:		
сорбитан С	Твердый ПАВ*	–
кислота:		
миристиновая	» »	–
стеариновая	» »	–
олеиновая	Жидкий ПАВ*	–
Коноко	Кокс нефтяной игольчатый фракции -63 мкм	«Conoco-Phillips» Inc, США
Ничимен	То же	Компания «Nichimen Corp.», Япония
Carbores P	Модифицирующая добавка для пековых связующих	Компания «RÜTGERSBasicAromatics GmbH»
Таунит	Одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита	ООО «НаноТехЦентр»
Таунит-М	Углеродные нанотрубки	ООО «НаноТехЦентр»

* При нормальных условиях.

Таблица 3. Физико-химические характеристики используемых ПАВ

ПАВ	Внешний вид	Плотность, г/см ³	Класс соединения	Формула		Температура, °С	
				химическая	структурная	плавления	кипения*
Сорбитан-С	Чешуйчатое вещество светло-желтого цвета	1,100	Сложный эфир	C ₂₄ H ₄₆ O ₆		53--56	580/725
Кислота:							
олеиновая	Бесцветная вязкая жидкость	0,895	Кислота	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		13	360/487
стеариновая	Чешуйчатое вещество светло-желтого цвета	0,940	»	C ₁₇ H ₃₅ O ₂		70	376/492
миристиновая	То же	0,898	»	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		54	320/450

* Числитель — при давлении 0,1 МПа, знаменатель — при 1,0 МПа.

Таблица 4. Паспортные характеристики наноразмерных добавок производства ООО «НаноТехЦентр»

Показатели	Наноразмерный аддитив	
	Таунит	Таунит-М
Диаметр, нм:		
наружный	20–70	30–80
внутренний	5–10	10–20
Длина, мкм	≥2	≥2
Общий объем примесей, %:		
до очистки	≤5	≤5
после очистки	≤1	≤1
Насыпная плотность, г/см ³	0,4–0,6	0,03–0,05
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120–130	120–180
Термостабильность, °С	≤600	≤600

Для установления влияния различных добавок проводили измерение вязкости при помощи вискозиметра «DV-III Ultra» фирмы «Brookfield». Для каждого пека выбирали определенный температурный интервал, а именно: для ВХ 130–220 °С, для НР 190–280 °С.

Также было исследовано влияние модификаторов на выход коксового остатка согласно DIN 51905.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены кривые зависимости вязкости смесей пека ВХ с различными ПАВ. Видно, что добавление ПАВ приводит к снижению вязкости по сравнению с исходным пеком, причем для всех исследованных добавок наблюдается локальный минимум вязкости в районе 5–7 %. До концентрации 5 мас. % все исследуемые ПАВ примерно одинаково влияют на вязкость пековой смеси. При концентрации ПАВ 7 мас. % наиболее эффективно вязкость снижает олеиновая кислота, при 10 мас. % — миристиновая.

Результаты определения вязкости для смесей пека ВХ с углеродными наполнителями представлены на рис. 4 и 5. Для обеих добавок и для всех рассматриваемых концентраций наблюдается

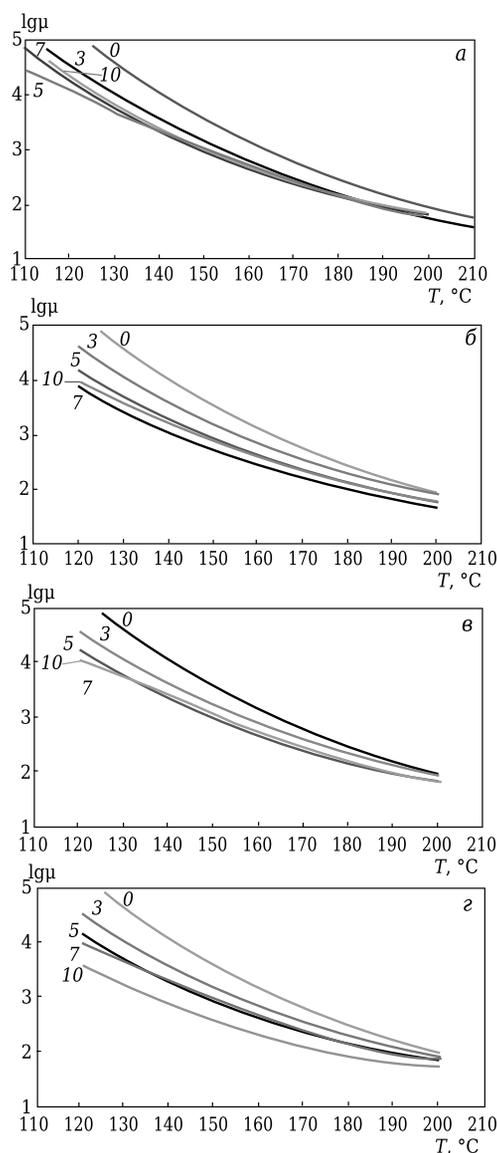


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма вязкости lgη смесей пека ВХ с различным содержанием ПАВ (указано на кривых, мас. %): а — сорбитан-С; б — олеиновая кислота; в — стеариновая кислота; г — миристиновая кислота

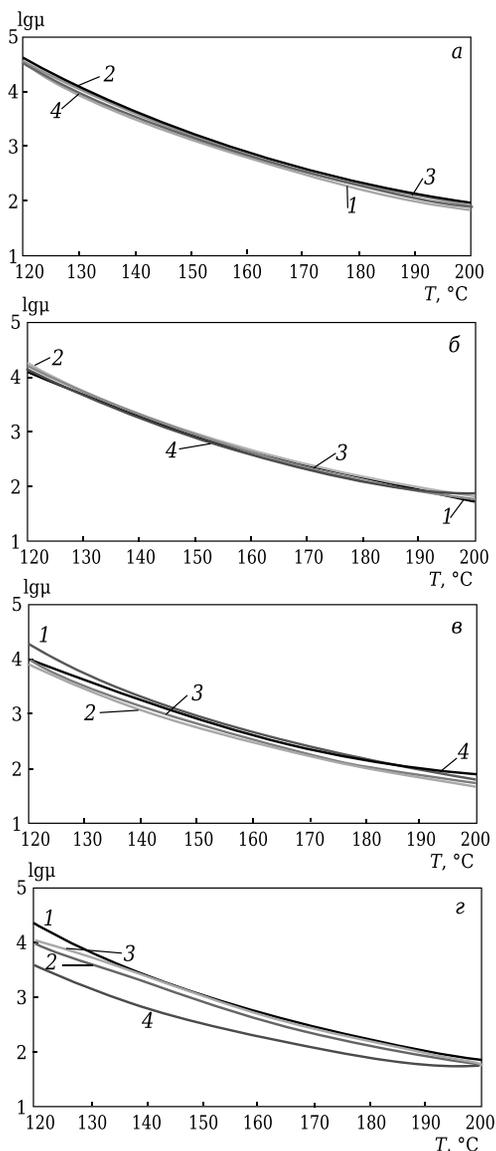


Рис. 2. Влияние природы ПАВ на вязкость смесей пека ВХ с ПАВ (1 — сорбитан С; 2 — олеиновая кислота; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота) различного состава. Содержание ПАВ, мас. %: а — 3; б — 5; в — 7; г — 10

увеличение вязкости, за исключением случая с использованием 10 мас. % кокса Ничимен — происходит незначительное уменьшение вязкости по сравнению с этим показателем исходного пека. Вязкость смесей пека с добавкой кокса Ничимен оказывается ниже вязкости смесей пека с Carbores P при всех изученных концентрациях.

Для пека НР было проведено исследование температурной зависимости вязкости от вида ПАВ с постоянной концентрацией 7 мас. %. На рис. 6 представлены экспериментальные данные по определению вязкости. Так же, как и в предыдущем случае наблюдается снижение вязкости смеси по сравнению с вязкостью исходного пека. Минимальное значение вязкости достигается для смеси с олеиновой кислотой.

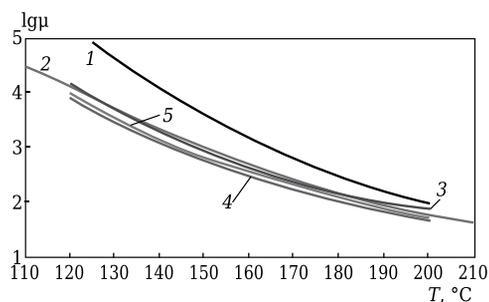


Рис. 3. Сравнение температурных зависимостей вязкости для смесей ВХ и ПАВ в локальном минимуме вязкости: 1 — исходный пек ВХ; 2 — 5 % сорбитана С; 3 — 5 % миристиновой кислоты; 4 — 7 % сорбитана С; 5 — 7 % олеиновой кислоты

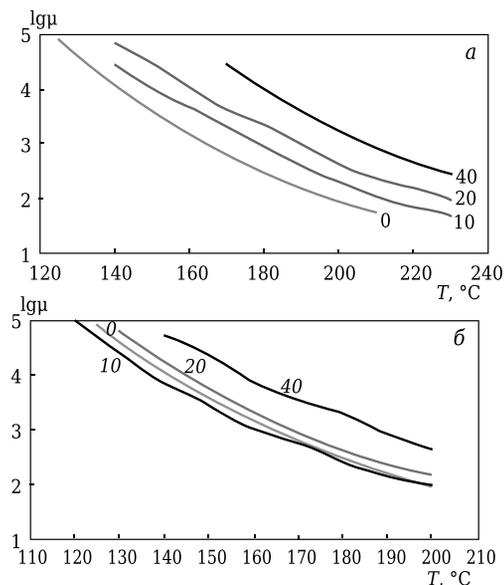


Рис. 4. Температурные зависимости логарифма вязкости смесей пека ВХ с различным содержанием углеродных наполнителей (указано на кривых, мас. %): а — Carbores P; б — кокс Ничимен

На рис. 7 представлены результаты определения выхода кокса для смесей пека ВХ с ПАВ, углеродными наполнителями и наноразмерными модификаторами. Предварительные эксперименты показали, что выход кокса для самих ПАВ невысок и составляет не более 2 %. С учетом данного обстоятельства значения коксового остатка рассчитывали на чистый пек. Добавление ПАВ приводит к снижению коксового остатка во всех случаях, так как в условиях эксперимента происходит испарение ПАВ (см. табл. 3). Минимальное снижение выхода коксового остатка наблюдается для олеиновой кислоты. Возможно, данный эффект связан с непредельным характером олеиновой кислоты.

При введении в смесь углеродных наполнителей Carbores P и кокса Ничимен коксовый остаток нормировался на исходный пек с учетом аддитивного характера значения выхода кокса. Полагали, что при использовании модификатора Carbores P выход кокса в процессе карбонизации не меняется

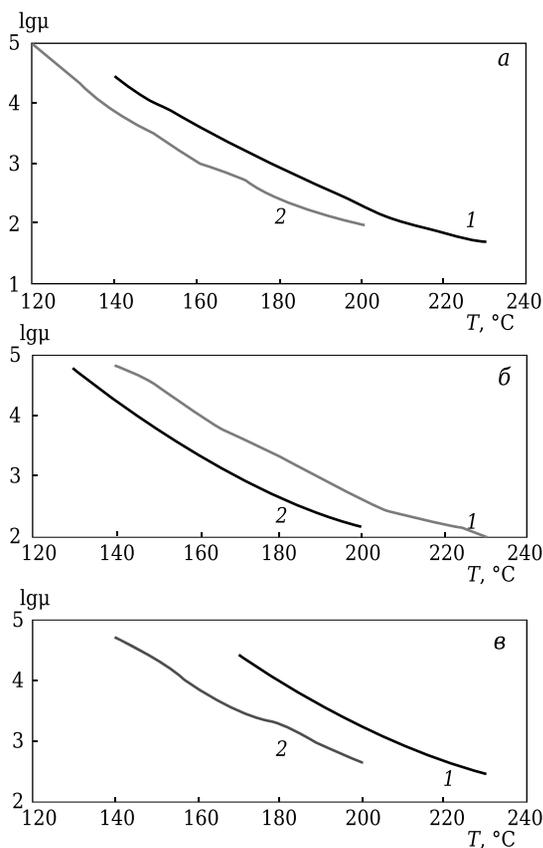


Рис. 5. Сравнение вязкости пековых смесей при разных температурах при использовании твердых углеродных добавок различной природы (1 — Carbores P; 2 — кокс Ничимен) и различного состава. Содержание ПАВ, мас. %: а — 10; б — 20; в — 40

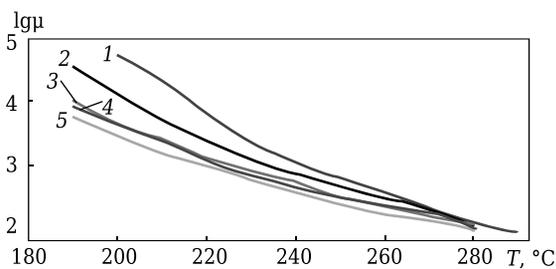


Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей вязкости для смесей пека НР и ПАВ при содержании ПАВ 7 мас. %: 1 — исходный пек; 2 — сорбитан С; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота; 5 — олеиновая кислота

и составляет 82,3 %, а любые отклонения от аддитивного характера связаны с изменением свойств пека ВХ. В обоих случаях наблюдалось увеличение коксового остатка, но особенно это было заметно для смеси с коксом, так как в условиях проведения эксперимента по измерению коксового остатка с данным наполнителем не происходило никаких изменений. Выход коксового остатка составил 100 %.

При введении наномодификаторов наблюдался незначительное изменение коксового остатка по сравнению его величиной для исходного пека, причем такая тенденция наблюдалась как в слу-

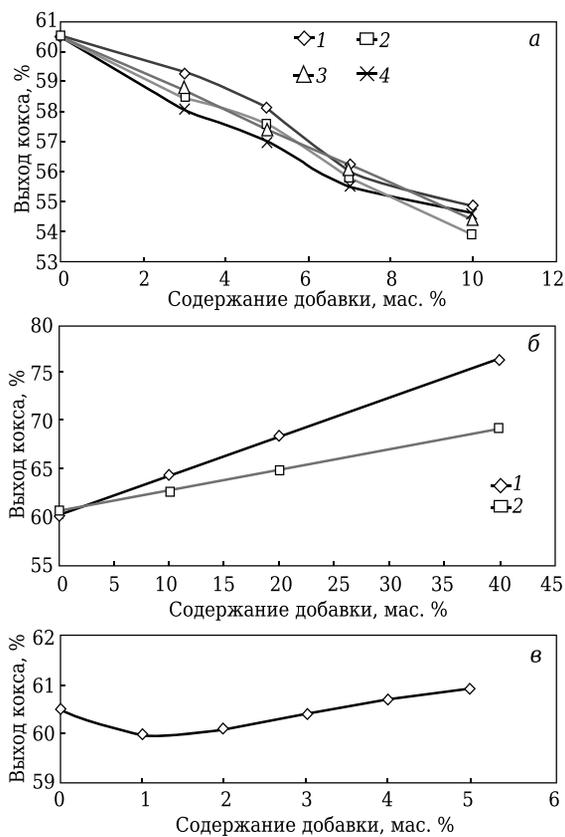


Рис. 7. Влияние различных добавок на выход коксового остатка: а — ПАВ: 1 — сорбитан С; 2 — олеиновая кислота; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота; б — углеродные добавки: 1 — кокс Ничимен; 2 — Carbores P; в — наноразмерные модификаторы

чае наноразмерных частиц графита (Таунит), так и в случае нанотрубок (Таунит-М).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ПАВ можно существенно понизить вязкость пека. В технологии фрикционных композиционных углеродных материалов это выражается снижением температуры на стадиях заливки пеков на 15–20 °С. При этом наблюдается уменьшение коксового остатка пека на 2–4 % при содержании ПАВ 10 мас. %. Максимальный эффект снижения вязкости при введении 10 % ПАВ достигается при использовании миристиновой кислоты.

При добавлении к пеку ВХ95KS углеродных добавок на основе игольчатых нефтяных коксов Ничимен и Коноко повышается только абсолютное значение коксового остатка; значение коксового остатка, нормированное на исходный пек, практически не меняется.

При добавлении к пеку ВХ95KS добавки Carbores P повышается не только абсолютное значение коксового остатка, но и нормированное. Увеличение нормированного коксового остатка составляет 3,0–3,5 % в интервале концентрации добавки 10–20 %. Следует подчеркнуть, что при одной и той же концентрации добавки вязкость смесей пека ВХ95KS с добавкой кокса Ничимен

оказывается ниже, чем вязкость смеси пека с добавкой Carbores P, во всем изученном интервале концентраций добавок.

Влияния добавок наноразмерных частиц графита (Таунит) на выход коксового остатка пека обнаружено не было. Аналогичные результаты получены при использовании нанотрубок (Таунит-М).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05 июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития коопе-

Библиографический список

1. **Чалых, Е. Ф.** Обжиг электродов / *Е. Ф. Чалых*. — М. : Металлургия, 1981. — 116 с.
2. **Селезнев, А. Н.** Углеродистое сырье для электродной промышленности / *А. Н. Селезнев*. — М. : Профиздат, 2000. — 256 с.
3. **Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / *P. Morgan*. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — 1153 p.
4. **Гунаев, Г. М.** Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков / *Г. М. Гунаев, Т. М. Кавун, И. В. Соболев* [и др.] // Науч.-техн. сб. ГП ВИАМ. — 1994. — С. 228–231.
5. **Savage, G.** Carbon-carbon composites / *G. Savage*. — London : Chapman & Hall, 1993. — 389 p.
6. **Rodriguez-Reinoso, F.** Introduction to carbon technologies / *F. Rodriguez-Reinoso, E. Heintz, H. Marsh*. — Spain : Universiatd´ Alacant, 1997. — P. 669.
7. **Заявка 2007138536 РФ, МПК С 08 L 95/00.** Битумная эмульсия / *Кемалов Р. А., Гладкий Е. А., Кемалов А. Ф., Петров С. М., Борисов С. В., Ганиева Т. Ф.* — № 2007138536/04 ; заявл. 16.10.07 ; опубл. 27.04.09.
8. **Заявка 2002133087 РФ, МПК С 04 В 26/26, С 08 L 95/00, Е 01 С 7/00.** Композиция для приготовления битумных эмульсий для дорожных покрытий и органических вяжущих / *Мурзабекова Т. Г., Бабков И. Б., Лупанов А. П.* — № 2002133087/042002133087/04 ; заявл. 11.12.02 ; опубл. 10.05.03.
9. **Пат. 2312116, МПК С 08 L 95/00, С 04 В 26/26.** Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси и способ ее получения / *Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Хлебников В. Н., Лебедев Н. А., Каримова А. М.* — № 2006142423 ; заявл. 24.11.06 ; опубл. 10.12.07.
10. **Пат. 2154039, МПК С 04 В 26/26.** Способ приготовления асфальтобетонной смеси / *Джаназян Э. С., Саядян А. А., Джаназян С. Э., Григорян А. Р.* — № 2000100212 ; заявл. 11.01.00 ; опубл. 10.08.00.
11. **Пат. 2397276 РФ, МПК С 25 С 3/12.** Анодная масса для формования самообжигающегося анода алюминиевого электролизера / *Лубинский И. В., Дошлов О. И., Лубинский М. И., Лебедева И. П., Лазарев Д. Г., Дошлов И. О., Вершилло Е. А., Рыжов М. Н., Осипов Д. И., Ёлшин Н. А.* — № 2009106902 ; заявл. 26.02.09 ; опубл. 20.08.10.
12. **Заявка 2002124679 РФ, МПК В 22 С 1/24.** Эмульсионное связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм / *Радбиль Б. А., Исмагилов Р. М., Радбиль А. Б., Великанов М. Л.* —

рации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Номер контракта 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский химический комбинат» и ФГБОУ ВПО «МГУ имени М. В. Ломоносова» по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

- № 2002124679/022002124679/02 ; заявл. 16.09.02 ; опубл. 20.03.04.
13. **Пат. 2480509 РФ, МПК С 10 С 3/02, С 10 С 3/08, D 01 F 9/145.** Способ получения анизотропного волоконобразующего нефтяного пека экстракцией ароматическими и гетероциклическими соединениями / *Мустафин А. Г., Гимаев Р. Н., Алябьев А. С., Мухамедзянова А. А., Хайбуллин А. А., Будник В. А.* — № 2012110288/04 ; заявл. 16.03.12 ; опубл. 27.04.13.
14. **Фиалков, А. С.** Влияние поверхностно-активных веществ на свойства углеграфитовых материалов / *А. С. Фиалков, О. Б. Казакова, И. Н. Галкина* [и др.] // Цветные металлы. — 1981. — № 8. — С. 35–39.
15. **Фиалков, А. С.** Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / *А. С. Фиалков*. — М. : Металлургия, 1965. — 285 с.
16. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фиалков*. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 717 с.
17. **Lyama, S.** Development of anisotropic texture in co-carbonization of low rank coal with pitch-evaluation from hydrogen donor and acceptor abilities of coal and pitch / *S. Lyama, T. Yokono, Y. Sanada* // Carbon. — 1986. — Vol. 24, № 4. — P. 423–428.
18. **Mochida, I.** Carbonization of coals to produce anisotropic cokes. 2. Up-grading of modification activities of petroleum process residues and their correlation with structural parameters / *I. Mochida, H. Matsuoka, Y. Korai* [et al.] // Fuel. — 1982. — Vol. 61, № 7. — P. 595–602.
19. **Colin, G.** Co-carbonization of pitches with coal mixtures for the production of metallurgical cokes / *G. Colin, B. Vujnowska* // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 4. — P. 547–552.
20. **Forest, M.** Growth and coalescence of mesophase in pitches with carbon black additives and in coal / *M. Forest, H. Marsh* // Fuel. — 1983. — Vol. 62, № 5. — P. 612–615.
21. **Балоян, Б.** Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / *Б. Балоян, А. Колмаков, М. Альмов* [и др.]. — М. : Международный университет природы, общества и человека, 2007. — 125 с.
22. **Hwang, H.** Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes / *H. Hwang, S. Jung, K. Cho* [et al.] // Wear. — 2010. — Vol. 268, № 3/4. — P. 519–525. ■

Получено 10.09.15

© М. А. Трофимович, А. А. Галигузов, Д. И. Калугин, А. П. Малахо, А. Д. Рогозин, 2015 г.

Д. т. н. Е. И. Суздальцев (✉), А. С. Ермолаев

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СПЕКАНИЯ МАТЕРИАЛА ИЗ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ОТЛИВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЛИВОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПОСЛЕ ФОРМОВАНИЯ

Проведены исследования механизма спекания материала из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования. Рассчитана кажущаяся энергия активации спекания материалов ОТМ-357, 357-С, ОТМ-357-О, которая составила 65±15, 155±15 и 245±15 ккал/моль соответственно.

Ключевые слова: стеклокерамика, литийалюмосиликатное стекло, линейная усадка, энергия активации, плотность, пористость, водопоглощение.

В настоящее время в ОНПП «Технология» используются керамические технологии получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 и ОТМ-357-О (основная фаза β-сподумен) [1–4]. В соответствии с этими технологиями изделия получают шликерным литьем в гипсовые формы. Шликер готовят из крупки аморфного литийалюмосиликатного (LAS) стекла (материал ОТМ-357) и из предварительно закристаллизованной крупки или из боя бракованных после обжига изделий (материал ОТМ-357-О). Предварительную кристаллизацию крупки LAS стекла проводят при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч.

В работах [5, 6] была показана возможность получения материала из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования, для изготовления заготовок и их последующего спекания при 1250 °С с выдержкой от 2 до 5 ч (357-С). Материал 357-С имеет стабильный фазовый состав в виде твердого раствора β-сподумена и рутила и близкие к нулю значения пористости и водопоглощения.

Материалы ОТМ-357, ОТМ-357-О и 357-С имеют близкие свойства, несмотря на то что их получают из разного исходного сырья: аморфного LAS стекла, закристаллизованных бракованных изделий (1250 °С в течение 4–6 ч) и закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования. Возможно, формирование близких свойств материалов связано с особенностями механизмов их спекания и тем, что окончательная максимальная температура

термообработки одинаковая и составляет 1250 °С. Поэтому исследование механизмов спекания данных материалов актуально.

В работе [3] был детально изучен механизм спекания материала ОТМ-357-О и рассчитана кажущаяся энергия активации спекания по формуле $\tau = K \cdot \exp(E/RT)$,

где τ — время, необходимое для достижения определенной степени уплотнения; K — константа, зависящая от свойств спекаемого материала и выбранного значения пористости; E — кажущаяся энергия активации спекания; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Кажущаяся энергия активации спекания материала ОТМ-357-О составила 128 ккал/моль*. В данной работе в соответствии с работой [7] был сделан вывод: близкие значения кажущейся энергии активации спекания материала ОТМ-357-О (128 ккал/моль) и аморфного кварцевого порошка (144 ккал/моль) показывают, что преобладающим механизмом спекания материала ОТМ-357-О является вязкое течение.

Таким образом, цель настоящей работы — исследование механизма спекания материала 357-С и его сравнение с механизмами спекания материалов ОТМ-357, ОТМ-357-О.

Для достижения поставленной цели и получения возможности сравнивать механизмы спекания материалов ОТМ-357, ОТМ-357-О и 357-С были изготовлены методом шликерного литья заготовки из аморфного LAS стекла, закристаллизованных бракованных изделий (1250 °С в течение 4–6 ч) и закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS стекла после формования соответственно. На полученные заготовки кажущейся плотностью 2,078, 2,230 и 2,108



Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

* 1 ккал = 4,2 кДж.

г/см³ и пористостью 15,2, 15,9 и 14,0 % соответственно были нанесены риски для определения линейной усадки. Разные величины плотности заготовок связаны с тем, что для их формирования используется разное исходное сырье: аморфное LAS стекло, закристаллизованное LAS стекло со структурой твердого раствора β-сподумена и закристаллизованное LAS стекло со структурой твердого раствора β-эвкрипитита.

Заготовки из каждого материала термообработывали вместе при 1200, 1225 и 1250 °С с выдержкой 1, 2, 4 и 8 ч.

Для определения керамических показателей (кажущейся плотности, пористости, водопоглощения и линейной усадки) использовали стандарт-

ные методы, приборы и установки. Результаты представлены на рис. 1–4.

Анализ свойств обожженных заготовок показал, что материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О имеют разную кинетику уплотнения. При 1250 °С материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О спекаются до плотности 2,47, 2,46–2,49, 2,47–2,52 г/см³ соответственно, при этом их закрытая пористость и водопоглощение близки к нулю.

При 1250 °С с выдержкой 8 ч материалы ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О достигают разной степени уплотнения (усадка составляет 6,2, 5,6 и 4,3 %) и разной плотности — 2,47, 2,49 и 2,52 г/см³ соответственно.

В соответствии с работой [3] в данной работе был произведен расчет кажущейся энергии ак-

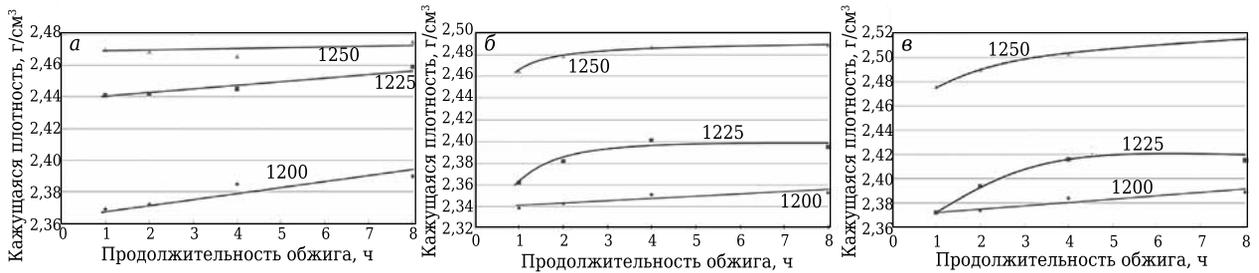


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

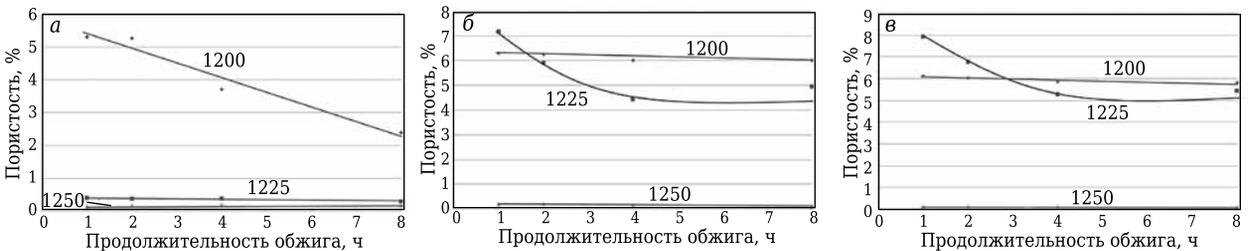


Рис. 2. Зависимость пористости материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

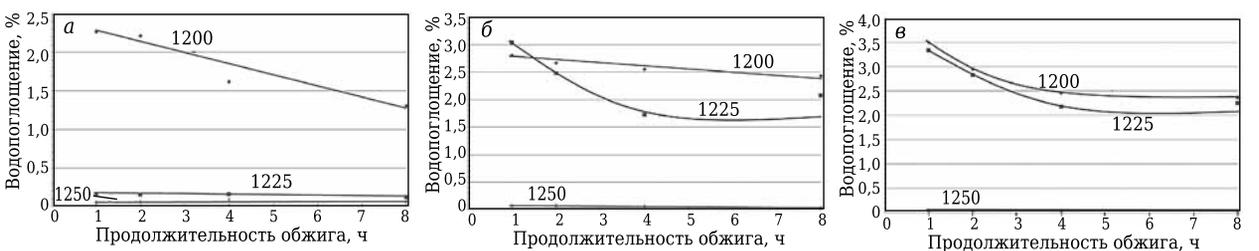


Рис. 3. Зависимость водопоглощения материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

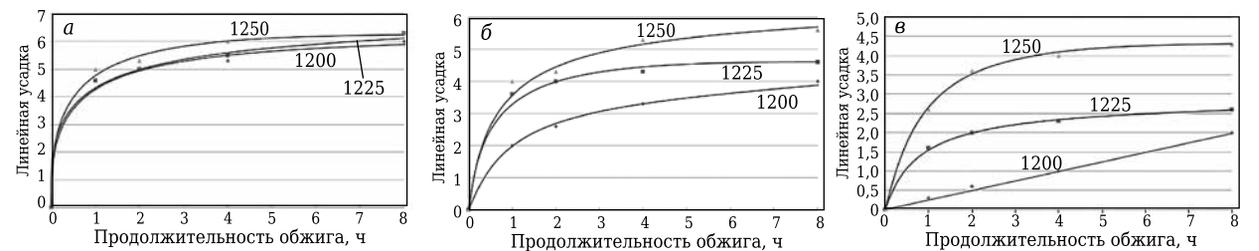


Рис. 4. Зависимость линейной усадки $\Delta L/L$ материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) от температуры (указана на кривых, °С) и продолжительности обжига

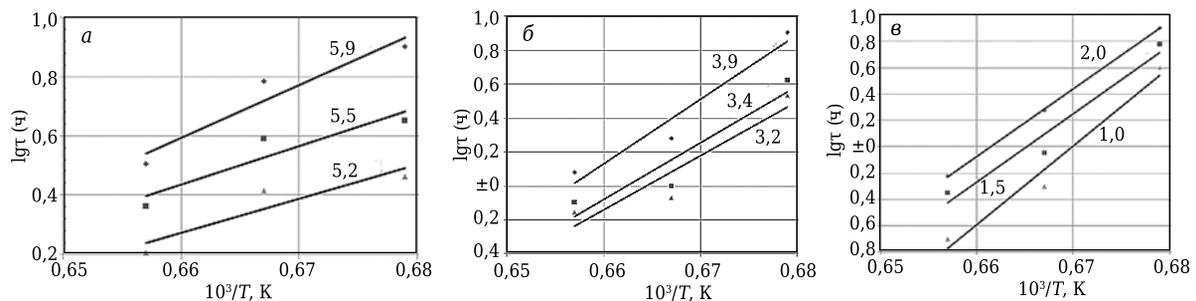


Рис. 5. Зависимость $\lg\tau$ от $1/T$ для материалов ОТМ-357 (а), 357-С (б) и ОТМ-357-О (в) с различной линейной усадкой (указана на кривых, %)

тивации по формуле $\tau = K \cdot \exp(E/RT)$. Для этого были построены зависимости $\lg\tau$ от $1/T$ (рис. 5) для произвольно выбранных трех значений линейной усадки и по наклону прямых вычислена кажущаяся энергия активации спекания материалов ОТМ-357, 357-С и ОТМ-357-О, значения ее составили 65 ± 15 , 155 ± 15 и 245 ± 15 ккал/моль соответственно. Величины кажущейся энергии активации рассматриваемых материалов значительно различаются, что свидетельствует о взаимосвязи спекания материалов с предысторией получения исходных заготовок. Возможно, это связано с тем, что исходное содержание аморфной и кристаллической фаз, значения плотности и пористости заготовок были разными. Это и определило различную кинетику уплотнения материалов при спекании. В то же время интервал полученных значений кажущейся энергии активации материалов свидетельствует о том, что вне зависимости от состояния исходного материала механизм

спекания является вязкое течение. При этом чем больше исходное содержание аморфной фазы LAS стекла в заготовках, тем меньше кажущаяся энергия активации спекания материала.

Рассчитанная в настоящей работе кажущаяся энергия активации для материала ОТМ-357-О (245 ккал/моль) значительно отличается от энергии активации, рассчитанной в работе [3] (128 ккал/моль). В соответствии с полученными результатами работы и данными, приведенными в статье [3], материал ОТМ-357-О достигает разной степени уплотнения (усадка 4,3 и 6,9 %) при сравнимой конечной плотности (2,51–2,52 г/см³). Это лишний раз подтверждает влияние исходного состояния заготовок на процесс спекания.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о необходимости более внимательного отношения к подходу определения технологии обжига изделий с учетом влияния исходного состояния заготовок.

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика и огнеупоры : справочное издание. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. Суздальцев, Е. И. Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закритализованного литий-алюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
3. Суздальцев, Е. И. Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.
4. Суздальцев, Е. И. Влияние условий термообработки на формирование структуры и свойств стекла и стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 4. — С. 16–24.
5. Суздальцев, Е. И. Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 49–53.

Suzdal'tsev, E. I. Study of the possibility of reducing preliminary crystallization temperature of lithium aluminosilicate glass and its use for preparing components for radio engineering purposes / E. I. Suzdal'tsev, D. V. Kharitonov, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 238–242.

6. Суздальцев, Е. И. Исследование спекания заготовок из закритализованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования / Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 119–122.

Suzdal'tsev, E. I. Study of crystallized casting workpiece sintering prepared from lithium-aluminum silicate glass drainage after casting / E. I. Suzdal'tsev, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 160–163.

7. Соломин, Н. В. Исследование кинетики спекания стеклообразной двуокиси кремния / Н. В. Соломин, Г. М. Томилов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1970. — Т. 6, № 10. — С. 1853–1856. ■

Получено 15.07.15

© Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев, 2015 г.

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. э. н. **Е. Д. Коршунова**, **Н. Р. Портной**,
К. т. н. **С. Ю. Фёдоров**

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

УДК 621.924.93:666.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ СТРУЙНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Исследовано напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики под действием сосредоточенной силы, теплового потока и комбинированной нагрузки. Показана возможность использования выявленной взаимосвязи для прогнозирования характера разрушения поверхности керамики при струйно-абразивной обработке.

Ключевые слова: керамика, струйно-абразивная обработка, поверхностный слой, структурный элемент, напряженно-деформированное состояние.

В основе струйно-абразивной обработки материалов находится процесс ударного воздействия абразивной частицы на поверхность заготовки, сопровождаемый сложными явлениями, комплексное действие которых приводит к удалению материала и образованию поверхностного слоя, обладающего новыми свойствами. Количественное описание этих явлений определяется актуальностью совместного использования экспериментальных и теоретических методов исследования [1–3]. В работе [4] показано, что численное моделирование позволяет выявить характер и рассмотреть эволюцию образования очагов разрушений при соударении твердых тел. Более того, с использованием этого подхода появляется возможность оценивать напряженно-деформированное состояние обрабатываемой поверхности и прогнозировать характер ее разрушения. Особенно актуален этот аспект исследования струйно-абразивных методов обработки для керамических деталей, состояние поверхностного слоя которых оказывает существенное влияние на их эксплуатационные характеристики [5, 6]. При этом важно оценить влияние технологических нагрузок на неоднородность локальных напряжений в структурных элементах керамики [7–10].

Цель работы — изучить влияние силовой, тепловой и комбинированной нагрузок на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя керамики при струйно-

абразивной обработке с использованием метода численного моделирования.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При разработке модели напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя керамики при струйно-абразивной обработке использовали подход, сформулированный в работах [11, 12]. При построении модели приняты следующие допущения: 1) рассматривается плоская задача; 2) отсутствуют пластические деформации в поверхностном слое керамики; 3) поры и трещины не являются компонентами структуры керамики; 4) ударные нагрузки, действующие на поверхность керамики, заменены сосредоточенными силами.

Математическая модель напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя керамики построена на основе решения двумерных задач теорий теплопроводности и упругости с использованием метода конечных элементов. Расчетная схема представлена в виде конструкции, состоящей из зерна горизонтально-овальной формы диаметром d_1 и d_2 , межзеренной фазы толщиной δ_f и матрицы (рис. 1, а), что позволило учесть неоднородность структуры керамики. К центральной части свободной поверхности зерна прикладывали сосредоточенную силу $F = 0,005$ Н под углом $\alpha = 30^\circ$, тепловой поток $Q = 2,3 \cdot 10^{10}$ Вт/м² и комбинацию этих нагрузок $(F + Q)$. Отвод тепла с поверхности зерна осуществляли с коэффициентом $h_a = 2 \cdot 10^5$ Вт/(м² · град), с поверхности межзеренной фазы с $h_f = 1 \cdot 10^5$ Вт/(м² · град), с поверхности матрицы с $h_m = 6 \cdot 10^5$ Вт/(м² · град).

Численные эксперименты выполняли в автоматизированной системе термомеханических



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

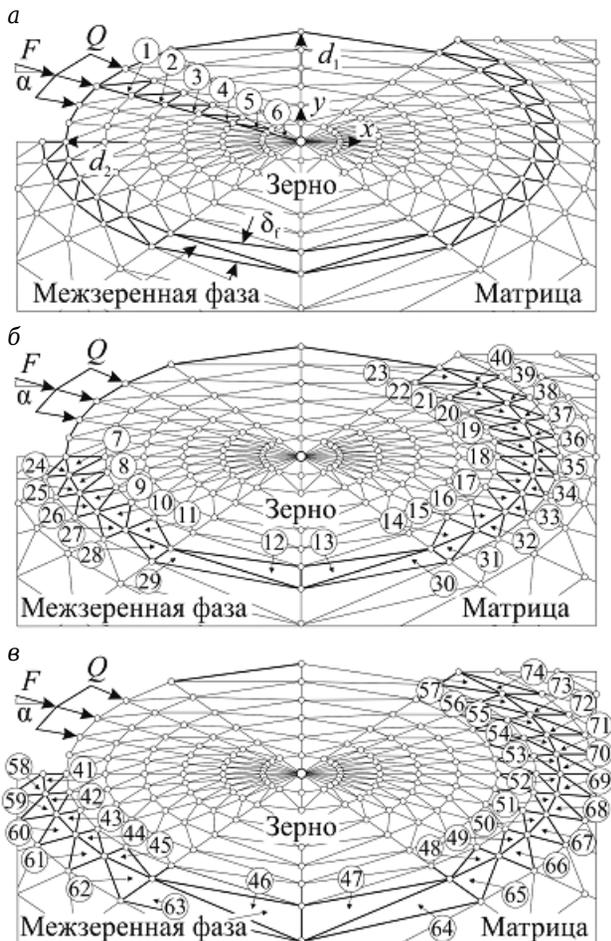


Рис. 1. Расчетная схема и выделенные КТ

расчетов RKS-ST v.1.0 [13]. Исследовали керамику системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$, в которой зерно из карбида титана, межзеренная фаза из оксида магния и матрица из оксида алюминия. Свойства этих материалов приведены в работе [13]. Геометрические параметры конструкции зерна, мкм: $d_1 = 2$, $d_2 = 3$ и $\delta_f = 0,2$. Для анализа результатов численных экспериментов использовали метод контрольных точек (КТ) [14]. Выбранные КТ расположены (см. рис. 1, а) во внутреннем объеме зерна (КТ1–КТ6), в поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (КТ7–КТ23), в поверхности межзеренной фазы (рис. 1, б), примыкающей к зерну (КТ24–КТ40), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (КТ41–КТ57), и матрицы (рис. 1, в), примыкающей к межзеренной фазе (КТ58–КТ74).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер деформации поверхностного слоя керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$ под действием разных внешних нагрузок показан на рис. 2. Видно, что схемы деформации поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики существенно различаются в зависимости от вида приклады-

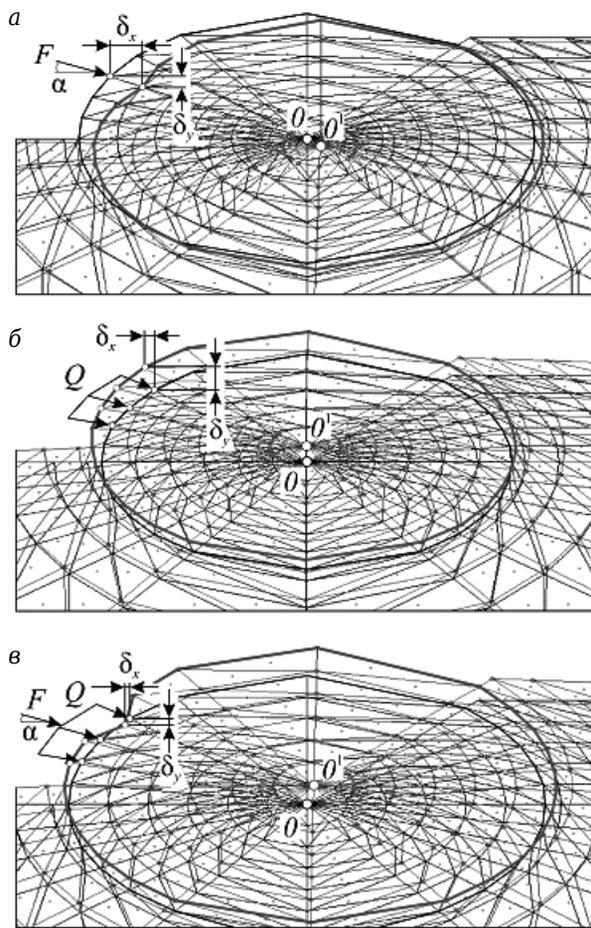


Рис. 2. Схемы деформации поверхностного слоя керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$ под действием: а — $F = 0,005 \text{ Н}$ ($\alpha = 30^\circ$); б — $Q = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ Вт/м}^2$; в — $F = 0,005 \text{ Н}$ ($\alpha = 30^\circ$) + $Q = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ Вт/м}^2$

ваемой нагрузки. При этом деформации подвергаются все структурные элементы керамики.

Под действием F происходит локальное «вдавливание» поверхности зерна в точке приложения силы, которая перемещается как по оси x , так и по оси y , причем значение перемещения δ_x значительно превышает δ_y (рис. 2, а). Под действием Q поверхность керамики нагревается, и формируется температурное поле. Наибольшая температура возникает на поверхности керамики в месте приложения теплового потока. Температура снижается по мере увеличения расстояния от участка поверхности, к которому приложен тепловой поток. Под действием сформированного теплового поля деформация керамики системы $\text{TiC-MgO-Al}_2\text{O}_3$ происходит по схеме «выдавливания» зерна из каркаса, причем наибольшие деформации происходят по оси y (рис. 2, б). Под воздействием комбинированной нагрузки ($F + Q$) две предыдущие схемы деформации совмещаются, в результате чего происходит локальное «вдавливание» поверхности на «выдавленном» зерне (рис. 2, в). В этом случае гори-

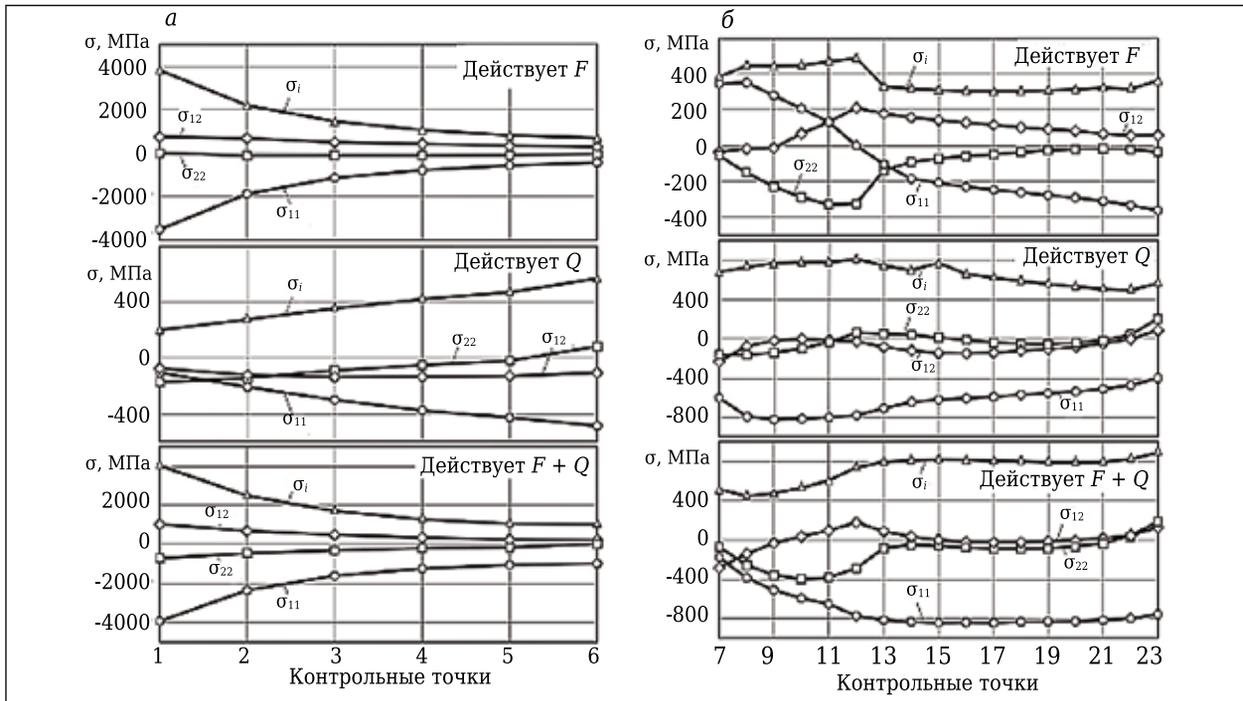


Рис. 3. Характер изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i во внутреннем объеме (а) и поверхностном слое (б) зерна керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием разных внешних нагрузок

зонтальные δ_x и вертикальные δ_y перемещения точки приложения F имеют практически одинаковые значения.

Такие существенные различия в деформациях структурных элементов керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием разных внешних нагрузок определяют разный уровень и характер распределения напряжений в их поверхностях. Об этом свидетельствуют зависимости, характеризующие изменение напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i во внутреннем объеме зерна и в его поверхностном слое, примыкающем к межзеренной фазе (рис. 3).

Последовательно проанализируем характер изменения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i во внутреннем объеме зерна и поверхностях структурных элементов керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием разных нагрузок.

Во внутреннем объеме зерна (см. рис. 3, а) под действием F все напряжения монотонно уменьшаются от его поверхности к центру: σ_{11} от -3547 до -434 МПа, σ_{22} — от -142 до 5 МПа, σ_{12} — от 748 МПа до 291 МПа, σ_i — от 3779 до 651 МПа. Под действием Q сформировавшиеся напряжения имеют более сложное распределение во внутреннем объеме зерна: σ_{11} монотонно увеличиваются от -105 до -486 МПа, σ_{22}

изменяются от -171 до 84 МПа, σ_{12} изменяются в диапазоне от -137 до -75 МПа, σ_i монотонно увеличиваются от 198 до 563 МПа. Под действием ($F + Q$) σ_{11} изменяются от -945 до -3944 МПа, σ_{22} — от -702 до 63 МПа, σ_{12} — от 186 до

Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i во внутреннем объеме зерна и в поверхностных слоях структурных элементов керамики системы TiC–MgO–Al₂O₃ под действием разных внешних нагрузок, МПа

Нагрузка	σ_{11}		σ_{22}		σ_{12}		σ_i	
	Σ	$\sigma_{ср}$	Σ	$\sigma_{ср}$	Σ	$\sigma_{ср}$	Σ	$\sigma_{ср}$
Внутренний объем зерна								
F	3113	-1394	147	-92	457	504	3128	1642
Q	381	-317	255	-64	62	-117	365	382,4
$F + Q$	2999	-1868	766	-302	822	483	3010	1934
Поверхностный слой зерна, примыкающий к межзеренной фазе								
F	713	-88	312	-115	244	89	182	362
Q	417	-634	368	-24	319	-76	313	660
$F + Q$	668	-713	578	-127	455	4	444	717
Поверхностный слой межзеренной фазы, примыкающий к зерну								
F	627	-84	312	-54	184	94	184	300
Q	489	-848	708	-366	437	-33	422	821
$F + Q$	411	943	440	-422	352	57	351	88
Поверхностный слой межзеренной фазы, примыкающий к матрице								
F	1288	-47	403	-73	220	77	617	354
Q	767	-834	732	-299	485	-12	647	816
$F + Q$	773	874	461	-363	386	67	579	834
Поверхностный слой матрицы, примыкающий к межзеренной фазе								
F	636	-86	233	-57	162	87	427	271
Q	453	-646	260	-30	161	-87	533	655
$F + Q$	311	-734	465	-80	222	-3	387	720

1008 МПа, σ_i — от 1030 до 4040 МПа. Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i во внутреннем объеме зерна под действием разных нагрузок приведены в таблице.

Характер изменения напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i в поверхностном слое зерна керамики под действием разных нагрузок показан на рис. 3, б. Видно, что напряжения, сформировавшиеся в этом поверхностном слое, значительно меньше при более высоком уровне неоднородности по сравнению с аналогичными показателями для внутреннего объема зерна. Под действием F значения σ_{11} изменяются от -364 до 349, σ_{22} — от -18 до -330, σ_{12} — от -37 до 207 и σ_i — от 303 до 485 МПа. Под действием Q значения σ_{11} изменяются от -403 до -821, σ_{22} — от -162 до 206, σ_{12} — от -231 до 89 и σ_i — от 495 до 808 МПа. Под действием комбинированной нагрузки ($F + Q$) значения σ_{11} изменяются от -174 до -842, σ_{22} — от -395 до 183, σ_{12} — от -279 до 176 и σ_i — от 446 до 890 МПа. Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в поверхности зерна под действием разных нагрузок приведены в таблице.

В поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающем к зерну, под действием F значения σ_{11} изменяются от -298 до 329, σ_{22} — от -200 до 112, σ_{12} — от 14 до 198 и σ_i — от 250 до 434 МПа. Под действием Q значения σ_{11} в этом слое изменяются от -609 до -1098, σ_{22} — от -6 до -714, σ_{12} — от -274 до 163 и σ_i — от 599 до 1021 МПа. Под действием комбинированной нагрузки ($F + Q$) значения σ_{11} изменяются от -699 до -1100, σ_{22} — от -603 до -163, σ_{12} — от -159 до 193 и σ_i — от 680 до 1031 МПа. Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в этом поверхностном слое под действием разных нагрузок приведены в таблице.

В поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающей к матрице, под действием F значения σ_{11} изменяются от -357 до 931, σ_{22} — от -311 до 92, σ_{12} — от -53 до 167 и σ_i — от 285 до 902 МПа. Под действием Q значения σ_{11} в этом поверхностном слое изменяются от -604 до -1371, σ_{22} — от -691 до 41, σ_{12} — от -282 до 203 и σ_i — от 548 до 1195 МПа. Под действием комбинированной нагрузки ($F + Q$) значения σ_{11} изменяются от -334 до -1107, σ_{22} — от -96 до -557, σ_{12} — от -153 до 233 и σ_i — от 491 до 1070 МПа (рис. 3, в). Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в этом поверхностном слое под действием разных нагрузок приведены в таблице.

В поверхностном слое матрицы, примыкающем к межзеренной фазе, под действием F значения σ_{11} изменяются от -278 до 358, σ_{22} — от -195 до 38, σ_{12} — от 16 до 178 и σ_i — от 181 до 428 МПа. Под действием Q значения σ_{11} изменяются от -964 до -511, σ_{22} — от -149 до 111, σ_{12} — от -136 до 25 и σ_i — от 515 до 1048 МПа. Под действием комбинированной нагрузки ($F + Q$) значения σ_{11} изменяются от -875 до -564, σ_{22} — от -316 до 149, σ_{12} — от -88 до

134 и σ_i — от 490 до 877 МПа. Диапазон изменения и средние значения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в этом поверхностном слое под действием разных нагрузок приведены в таблице.

Анализ данных, полученных в результате проведения численных экспериментов и представленных в таблице, показывает, что напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке характеризуется высокой неоднородностью. Наибольшие напряжения σ_{11} , σ_{12} , σ_i формируются во внутреннем объеме зерна, σ_{22} — в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающем к матрице, под действием сосредоточенной силовой и комбинированной нагрузок. В этих случаях тепловой поток оказывает благоприятное влияние на напряженно-деформированное состояние указанных локальных областей поверхностного слоя керамики, которое заключается в уменьшении напряжений, сформировавшихся под действием силовой нагрузки.

Учитывая полученные результаты, можно предположить, что преобладающим механизмом формирования поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке является транскристаллитное разрушение «выступающих» зерен. Одновременно с этим высока вероятность наличия механизма межкристаллитного разрушения поверхностного слоя керамики по границам зерен в случае образования на них структурных дефектов. На это указывают высокие значения напряжений σ_{11} и σ_{22} , зафиксированные в поверхностном слое межзеренной фазы, примыкающем к матрице, под действием силовой нагрузки.

Таким образом, построенная модель напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя керамики при струйно-абразивной обработке позволила изучить влияние силовых, тепловых и комбинированных нагрузок на неоднородность формирующихся напряжений, а использование выявленных взаимосвязей позволяет прогнозировать характер разрушения поверхности керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908).

Библиографический список

1. Hashish, M. A model for abrasive waterjet machining / M. Hashish // — Trans. ASME, J. Eng. Mater. Technol. — 1989. — Vol. 111. — P. 154–162.
2. Wilkins, R. J. An erosion model for waterjet cutting / R. J. Wilkins, E. E. Graham // — Trans. ASME, J. Eng. Ind. — 1993. — Vol. 115. — P. 57–61.

3. **Babets, K.** Development of a generic procedure for modeling of the waterjet cleaning / *K. Babets, E. S. Geskin* // WJTA American waterjet conference, Minneapolis, Minnesota. — 2001. — P. 58.

4. **Григорьев, С. Н.** Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 51–56.

Grigor'ev, S. N. Model of the formation of the profile of a cut in the hydroabrasive machining of a high-density ceramic / *S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 48–53.

5. **Junkar, M.** Finite element analysis of single-particle impact in abrasive waterjet machining / *M. Junkar, B. Juriševic, M. Fajdiga* [et al.] // *Inter. J. Impact Engineering*. — 2006. — Vol. 32. — P. 1095–1112.

6. **Кузин, В. В.** Влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики / *В. В. Кузин, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 62–67.

7. **Кузин, В. В.** Анализ надежности керамических деталей после гидроабразивной обработки / *В. В. Кузин, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 63–68.

8. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2. Effect of thermal loading / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501.

9. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 3. Влияние распределенной силовой нагрузки / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42–46.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 3. Effect of a

distributed force load / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 36–39.

10. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 4. Совместное действие силовых и тепловых нагрузок / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 29–34.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 4. Combined effect of force and thermal loads / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 40–44.

11. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin* // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 31, № 5. — P. 479–483.

12. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженно-деформированного состояния керамической режущей пластины / *В. В. Кузин, В. И. Мяченков* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75–80.

Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

13. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термочувствительных расчетов керамических режущих пластин / *С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin* // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

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

Получено 16.11.15

© В. В. Кузин, Е. Д. Коршунова, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике
«От лаборатории к производству»**

21–25 августа 2016 г.
г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com

Д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), к. т. н. **О. А. Аверкова, Е. И. Толмачёва, А. К. Логачёв, К. т. н. В. Г. Дмитриенко**

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

УДК 533.6:628.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ ТЕЧЕНИЙ В СПЕКТРЕ ДЕЙСТВИЯ КРУГЛОГО ОТСОСА-РАСТРУБА НАД НЕПРОНИЦАЕМОЙ ПЛОСКОСТЬЮ.

Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации

При помощи стационарных дискретных вихревых колец разработаны математическая модель и компьютерная программа для расчета отрывной области на входе в раструб, расположенном над непроницаемой плоскостью. Приводятся основные расчетные соотношения, алгоритмы расчета характеристик области отрывного течения, предельных траекторий пылевых частиц и области аспирации.

Ключевые слова: местный вентиляционный отсос, пылевые частицы, предельные траектории, аспирация, метод дискретных вихрей.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой аспирации является эффективная локализация пылегазовых выбросов при минимальных энергозатратах [1, 2]. Разработке методов снижения энергоемкости закрытых местных вентиляционных отсосов — аспирационных укрытий посвящены работы [3–9]. Один из путей снижения энергоемкости открытых местных вентиляционных отсосов — их профилирование по найденным очертаниям отрывной области [10–14]. Круглый местный вентиляционный отсос, выполненный в виде раструба, наиболее простое и распространенное устройство для улавливания пылегазовых выделений. Ранее рассматривались отсосы-раструбы в неограниченном пространстве. Целью данной работы является определение влияния непроницаемой плоскости на характеристики отрывной области, образующейся на входе в раструб, на динамику пылевых частиц и коэффициенты их улавливания.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Отсос-раструб (рис. 1, а) представляет собой круглый всасывающий патрубок с расширяющейся на входе частью, т. е. по сути это конфузор. Чаще всего на практике отсос-раструб расположен над непроницаемой плоскостью,

что ранее в расчетах учтено не было. С острой кромки раструба происходит срыв потока, и образуется вихревая область, прилегающая к стенкам раструба. Необходимо определить поле скоростей в спектре действия отсоса-раструба с учетом отрыва потока и исследовать динамику пылевых частиц.

Для разработки математической модели отрывного течения на входе в круглый отсос-раструб воспользуемся дискретными бесконечно тонкими вихревыми кольцами. Границу отсоса раструба дискретизируем набором присоединенных вихревых колец и контрольных

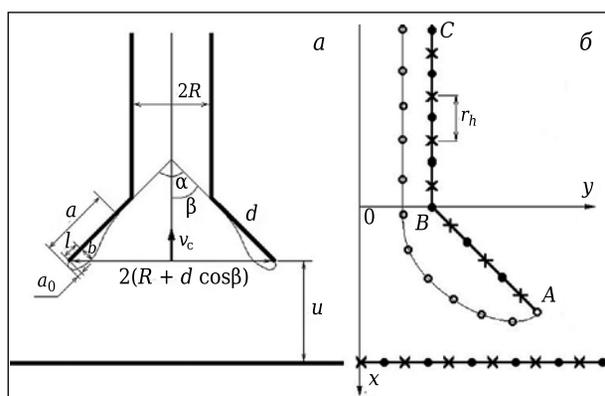


Рис. 1. Отсос-раструб над непроницаемой плоскостью: а — область течения; б — дискретизация границы области; α — угол раскрытия раструба; β — угол, равный $\alpha/2$; R — радиус всасывающего патрубка; d — длина раструба; v_c — скорость в центре раструба; a — длина вихревой области; b — максимальная толщина вихревой области; a_0 — длина выступающей за раструб вихревой области; l — расстояние от конца раструба до сечения с максимальной толщиной вихревой области; r_h — шаг дискретности; u — расстояние от непроницаемой плоскости до входа в раструб



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

точек (произвольных точек на окружности, охватывающей отсос-раструб). Свободная поверхность тока начинается на острой кромке раструба, для нее задается начальное приближение. Дискретная модель в меридиональной полуплоскости изображена на рис. 1, б. Крестиками показаны контрольные точки, в них выполняется условие непроницаемости: скорость вдоль направления нормали равна нулю. Закрашенные кружки — это присоединенные кольцевые вихри. Полые кружки — свободные вихревые кольца.

Обозначим: N — количество присоединенных вихревых колец; N_s — количество свободных вихревых колец; x^p — контрольная точка, $p = 1, 2, K, \dots, N$.

Скорость v_n в произвольной точке x вдоль направления n вычисляется с помощью формулы

$$v_n(x) = \sum_{q=1}^N \Gamma(\xi^q) G(x, \xi^q) + \gamma \sum_{q=1}^{N_s} G(x, \zeta^q), \quad (1)$$

где ξ^q — точка расположения q -го присоединенного вихревого кольца с циркуляцией $\Gamma(\xi^q)$, $\gamma = \text{const}$ — заданная циркуляция свободного вихревого кольца; ζ^q — точка расположения q -го свободного вихревого кольца.

Функция $G(x, \xi)$ выражает собой влияние на точку x вихревого кольца с единичной циркуляцией, расположенного в точке ξ :

$$\begin{cases} G(x, \xi) = \frac{(A_1 b + A_2 a)}{b} \cdot \frac{4}{(a-b)\sqrt{a+b}} E(t) - \frac{A_2}{b} \cdot \frac{4}{\sqrt{a+b}} F(t) & \text{при } b \neq 0, \\ G(x, \xi) = \frac{\xi_2^2 \cdot n_1}{2a\sqrt{a}} & \text{при } b = 0, \end{cases}$$

$$2x_2 \xi_2 = b > 0, \quad a = (x_1 - \xi_1)^2 + \xi_2^2 + x_2^2 > 0, \quad A_1 = \frac{\xi_2^2 n_1}{4\pi},$$

$$A_2 = \frac{\xi_2}{4\pi} [(x_1 - \xi_1)n_2 - x_2 n_1], \quad F(t) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-t^2 \sin^2 \theta}},$$

$E(t) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-t^2 \sin^2 \theta} d\theta$ — полные эллиптические интегралы 1-го и 2-го рода;

$$t = \frac{2b}{a+b}; \quad F(t) = \sum_{i=0}^4 c_i (1-t)^i + \sum_{i=0}^4 d_i (1-t)^i \ln \frac{1}{1-t},$$

$$E(t) = 1 + \sum_{i=1}^4 c_i (1-t)^i + \sum_{i=1}^4 d_i (1-t)^i \ln \frac{1}{1-t},$$

c_i, d_i взяты из таблиц [15].

Если расстояние от точки x до точки ξ меньше шага дискретности r_h , то данная функция вычисляется по формуле

$$G(x, \xi) = \frac{(x_1 - \xi_1)n_2 - (x_2 - \xi_2)n_1}{2\pi r_h^2},$$

где r_h — шаг дискретности (расстояние между соседними вихревыми кольцами).

В случае $x = \xi$ функция $G(x, \xi) = 0$.

Вычислительный алгоритм строится следующим образом. После задания точек располо-

жения присоединенных вихрей и начального приближения для свободных вихрей формируется матрица

$$G^{pq} = G(x^p, \xi^q); \quad p = 1, 2, K, \dots, N; \quad q = 1, 2, K, \dots, N.$$

Далее начинается первая итерация.

Формируется столбец свободных членов:

$$v^p = -\gamma \sum_{q=1}^{N_s} G(x^p, \zeta^q), \quad p = 1, 2, \dots, N.$$

Решается система линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{q=1}^N \Gamma^q G^{pq} = v^p, \quad p = 1, 2, 3, \dots, N,$$

откуда определяются неизвестные $\Gamma^q = \Gamma(\xi^q)$.

Строится свободная линия тока, начиная с острой кромки A . С использованием формулы (1) при $\vec{n} = \{1, 0\}$ вычисляется составляющая скорости v_x , при $\vec{n} = \{0, 1\}$ вычисляется составляющая скорости v_y . Последующая точка (x', y') определяется из предыдущей (x, y) с использованием формул:

$$x' = x + \Delta t v_x / \sqrt{v_x^2 + v_y^2}, \quad y' = y + \Delta t v_y / \sqrt{v_x^2 + v_y^2},$$

где Δt — шаг, который выбирается достаточно малым.

В случае приближения свободной поверхности тока к раструбу на величину, меньшую шага дискретности, считается, что первая отрывная область замыкается (поверхность тока налипает на стенки раструба) и начинает строиться вторая отрывная область, начиная с точки $(-r_h \cos \beta, R - r_h \sin \beta)$.

Свободная поверхность тока будет состоять из свободных вихревых колец, удаленных друг от друга на расстояние шага дискретности r_h , т. е. в процессе вычислений на каждом этапе проверяется расстояние до предыдущего свободного вихревого кольца. Как только в некоторой точке это расстояние становится равным с точностью до малой погрешности шагу дискретности, в эту точку помещается следующее вихревое кольцо. Построение продолжается до сечения, в котором дискретная модель стенок патрубка прерывается.

На этом первая итерация заканчивается. Заметим, что N_s при этом может измениться. Также задаются новые значения элементов массива расположения свободных вихревых колец, который будет использоваться на следующей итерации.

Итерационный процесс заканчивается, если положение свободной поверхности тока в заданной внутри патрубка точке перестает изменяться с точностью до заданной погрешности. Либо можно задать фиксированное количество итераций, уточняющее положение свободной поверхности тока.

Затем находят параметры отрывной области течения.

Параметр b определялся с использованием формулы расстояния от точки (x, y) до прямой $x \sin \beta - y \cos \beta + R \cos \beta = 0$, на которой расположен раструб. Задавалась начальная точка построения $(d \cos \beta, R + d \sin \beta)$, начиная с которой строится линия тока. На каждом шаге построения линии тока вычислялось расстояние

$$b = |x \sin \beta - y \cos \beta + R \cos \beta|. \quad (2)$$

Как только получалось, что $|x \sin \beta - y \cos \beta + R \cos \beta| > b$, вычисленного на предыдущем этапе, производилось переприсвоение этой величины по формуле (2) и запоминались координаты данной точки (x_{\max}, y_{\max}) . Расчет велся до тех пор, пока линия тока не достигала сечения патрубка. Параметр l определяли из формулы

$$l = \sqrt{(x_{\max} - d \cos \beta)^2 + (y_{\max} - d \sin \beta - R)^2}.$$

Параметр a_0 также определяется путем построения линии тока, начиная с точки $(d \cos \beta, R + d \sin \beta)$. Здесь на каждом шаге построения линии тока используется формула

$$a_0 = |x \cos \beta + y \sin \beta - d - R \sin \beta|, \quad (3)$$

выражающая расстояние от точки до прямой $x \cos \beta + y \sin \beta - d - R \sin \beta = 0$, проходящей перпендикулярно раструбу через его острую кромку А. Как только получалось, что $|x \cos \beta + y \sin \beta - d - R \sin \beta| > a_0$, найденного на предыдущем шаге, происходит переприсвоение этой величины с использованием формулы (3).

Радиус эффективного всасывания R_e определяется путем построения линии тока, начиная с точки $(d \cos \beta, R + d \sin \beta)$. Цикл выполняется до тех пор, пока $x > d \cos \beta$. При выходе из цикла определяется $R_e = y$, где y — это ордината последней вычисленной точки линии тока.

Длина a первой вихревой области определяется также при построении линии тока, начиная с острой кромки раструба. На каждом шаге вычисляется расстояние $|x \sin \beta - y \cos \beta + R \cos \beta|$ до раструба. Как только оно становится меньше шага дискретности, расчет прекращается и вычисляется значение искомого параметра с помощью формулы (3), в которой вместо a_0 следует использовать $a - a_0$.

Средняя скорость внутри трубы v_0 определялась из выражения

$$v_0 = \frac{\pi \sum_{i=1}^N v_{xi} (y_i^2 - y_{i-1}^2)}{\pi R^2}, \quad (4)$$

где v_{xi} — скорость в точке $x = -5R$; $y_i = y_{i-1} + h$, где $y_0 = 0$; $y_N = R$, $h = 0,0001$. Суммирование в числителе (4) производилось до тех пор, пока $|y_i - R| > 0,0001$.

Траектории пылевых частиц строили с использованием дифференциального уравнения их динамики [16]:

$$\frac{\pi d_e^3}{6} \rho_p \frac{d\mathbf{v}_p}{dt} = \frac{\pi d_e^3}{6} \rho_p \mathbf{g} - \psi \chi S_m \rho_a \frac{|\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_a| \cdot (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_a)}{2}, \quad (5)$$

где d_e — эквивалентный диаметр частицы; ρ_p — плотность частицы; \mathbf{v}_p — вектор скорости частицы; \mathbf{g} — ускорение свободного падения; ψ — коэффициент сопротивления воздуха; χ — коэффициент динамической формы частицы; $S_m = \pi d_e^2/4$ — площадь миделевого сечения частицы; ρ_a — плотность воздуха; \mathbf{v}_a — вектор скорости воздуха. Коэффициент вычисляется по формулам Стокса, Клячко, Адамова:

$$\psi = \begin{cases} 24 / \text{Re}, & \text{если } \text{Re} < 1, \\ 24(1 + 1/6 \cdot \text{Re}^{2/3}) / \text{Re}, & \text{если } 1 \leq \text{Re} < 10^3, \\ 24 / \text{Re} \cdot (1 + 0,065 \text{Re}^{2/3})^{1,5}, & \text{если } \text{Re} \geq 10^3, \end{cases} \quad (6)$$

где $\text{Re} = \frac{\rho_a |\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_a| d_e}{\mu}$, μ — коэффициент динамической вязкости воздуха.

Уравнение (5) преобразуем к системе обыкновенных дифференциальных уравнений следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dv_{px}}{dt} = -\frac{3\psi\rho_a\chi}{4d_e\rho_p} |v_{px} - v_{ax}| (v_{px} - v_{ax}), \\ \frac{dx}{dt} = v_{px}, \\ \frac{dv_{py}}{dt} = -g - \frac{3\psi\rho_a\chi}{4d_e\rho_p} |v_{py} - v_{ay}| (v_{py} - v_{ay}), \\ \frac{dy}{dt} = v_{py}. \end{cases} \quad (7)$$

Система (7) решается методом Рунге – Кутта четвертого порядка точности.

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} y_1 = x, y_2 = y, y_3 = v_{px}, y_4 = v_{py}, \\ f_1 = y_3, f_2 = y_4, f_3 = -\frac{3\psi\rho_a\chi}{4d_e\rho_p} |y_3 - v_{ax}| (y_3 - v_{ax}), \\ f_4 = -g - \frac{3\psi\rho_a\chi}{4d_e\rho_p} |y_4 - v_{ay}| (y_4 - v_{ay}). \end{aligned}$$

Таким образом, алгоритм решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (7) состоит из следующих шагов:

1. По заданным начальным условиям (при $t = 0$ $y_j = y_{j0}$, $j = 1, 2, 3, 4$) и шагу по времени Δt вычисляются массивы коэффициентов по формулам:

$$\begin{aligned} k_{1j} &= \Delta t \cdot f_j; \\ y_j &= y_{j0} + 0,5 \cdot k_{1j}; \\ k_{2j} &= \Delta t \cdot f_j; \\ y_j &= y_{j0} + 0,5 \cdot k_{2j}; \\ k_{3j} &= \Delta t \cdot f_j; \\ y_j &= y_{j0} + 0,5 \cdot k_{3j}; \\ k_{4j} &= \Delta t \cdot f_j. \end{aligned}$$

Заметим, что необходимо произвести вычисления по каждой из формул при изменении параметра $j = 1, 2, 3, 4$.

2. Определяются элементы массива u_1, u_2, u_3, u_4 в момент времени $t = t + \Delta t$:

$$y_j = y_{j0} + (k_{1j} + 2k_{2j} + 2k_{3j} + k_{4j})/6, \quad j = 1, 2, 3, 4.$$

3. Запоминаются значения полученных координат пылевой частицы и составляющих скорости:

$$y_{j0} = y_j, \quad j = 1, 2, 3, 4,$$

и осуществляется переход к пункту 1.

Построение траектории производится до тех пор, пока пылевая частица не попадет во всасывающий патрубок либо не осядет.

Определение предельной траектории осуществлялось следующим образом. Задавался диаметр пылевой частицы, начальное ее положение $y_1 = d \cos \beta, y_2 = R$. Начальные скорости полагались равными нулю. В переменную U_i помещалась ордината частицы, которая улавливается патрубком, а в переменную U_p — частицы, которая осаждается. В начальном приближении полагалось $U_i = R, U_p = 30R$. Переменная $S_r = (U_i + U_p)/2$. Далее организовывался цикл, который выполнялся пока $|U_p - U_i| > 0,00000001$. Внутри организовывался цикл, в котором строились траектории частиц. Он выполнялся до тех пор, пока $y_1 > -R/2$ и $y_1 < u$. При выходе из внутреннего цикла проверялось условие $y_3 < 0$. Если оно истинно, то переменная $U_i = S_r$, в противном случае $U_p = S_r$. Далее происходит переприсвоение $S_r = (U_p + U_i)/2, y_1 = d \cos \beta, y_2 = S_r, y_3 = 0, y_4 = 0$. На этом внешний цикл заканчивается.

На каждом шаге интегрирования системы (7) определяли составляющие скорости воздушного потока по формуле

$$v_n(x) = \frac{10 \left(\sum_{q=1}^N \Gamma(\xi^q) G(x, \xi^q) + \gamma \sum_{q=1}^{N_s} G(x, \zeta^q) \right)}{|v_0|},$$

где для определения v_x используется $\vec{n} = \{1, 0\}$, а для v_y используется $\vec{n} = \{0, 1\}$. Величина v_0 определялась по формуле (4) и изменялась в зависимости от угла и длины раскрытия раструба. Поэтому для корректного сравнения расчетов при разных углах и длинах раскрытия раструба найденную величину скорости необходимо было разделить на $|v_0|$ и умножить на заданную среднюю скорость в патрубке. Число 10 в числителе означает, что расчеты выполнялись при средней скорости 10 м/с во всасывающем патрубке.

Библиографический список

1. **Logachev, I. N.** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / I. N. Logachev, K. I. Logachev. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — P. 417.
 2. **Логачёв, И. Н.** Энергосбережение в аспирации. Теоретические предпосылки и рекомендации / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Москва - Ижевск : РХД, 2013. — 504 с.

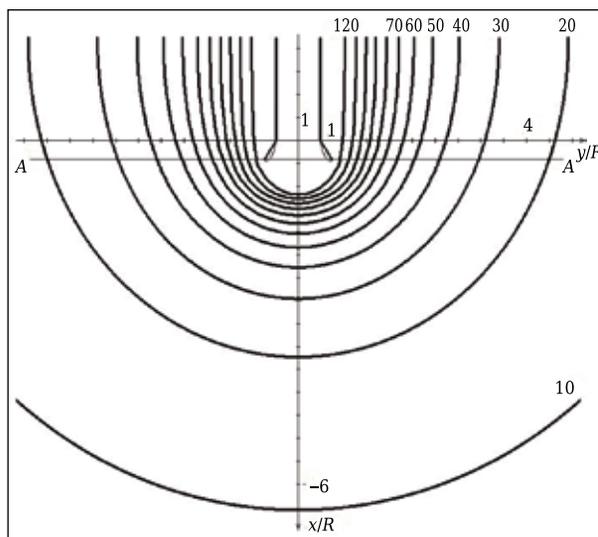


Рис. 2. Предельные траектории пылевых частиц для круглого отсоса-раструба в неограниченном пространстве. Цифры над кривыми 10, 20, 30, ..., 120 — диаметры пылевых частиц, мкм

Предельные траектории пылевых частиц в спектре действия круглого отсоса-раструба, расположенного в неограниченном пространстве, имеют параболическую форму (рис. 2). Объем аспирации — это объем между плоскостью А-А, проходящей через вход в раструб, и соответствующей поверхностью предельных траекторий пылевых частиц.

Объем аспирации V_a для данной пылевой частицы определялся путем построения траектории, которая являлась предельной. В процессе ее построения в переменную V_a , начальное значение которой равно 0, накапливались значения с использованием формулы объема усеченного конуса:

$$V_a = V_a + \pi(y_1 - y'_1)(y_2^2 + y_2 y'_2 + y_2'^2)/3,$$

где y'_1, y'_2 — координаты пылевой частицы в предыдущий момент времени. Данная циклическая структура выполнялась, пока $y_1 > y'_1$ и $y_2 > y'_2$.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-41-08005р_офи_м, № 16-08-00074).

3. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоемкости систем аспирации. Часть 1. Вывод гидродинамических уравнений эжекции воздуха потоком сыпучего материала в перфорированном желобе с байпасной камерой / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 51-56.
Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 1. Derivation

of hydrodynamic equations of air ejection by a stream of free-flowing material in a perforated trough with bypass chamber / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics* — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 70–76.

4. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 2. Определение эффективности использования рециркуляционных течений / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры*. — 2014. — № 4. — С. 60–64.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 2. Determining the efficiency of recirculating flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 164–168.

5. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 3. Расчет погрузочного устройства и предложения по его совершенствованию / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры*. — 2014. — № 6. — С. 57–61.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 3. Design of loading device and suggestions for its improvement / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 255–260.

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

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

7. **Аверкова, О. А.** Численное моделирование воздушных течений на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / *О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, К. И. Логачёв [и др.] // Новые огнеупоры*. — 2010. — № 5. — С. 31–36.

Averkova, O. A. Numerical simulation of air currents at the inlet to slot leaks of ventilation shelters / *O. A. Averkova, V. Yu. Zorya, K. I. Logachev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 177–182.

8. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе в щелевые неплотности аспирационных укры-

тий / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв // Новые огнеупоры*. — 2012. — № 10. — С. 56–60.

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

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

10. **Посохин, В. Н.** К расчету течения вблизи щелевидного отсоса-раструба / *В. Н. Посохин, Н. Б. Салимов, К. И. Логачёв [и др.] // Изв. вузов. Строительство*. — 2002. — Сообщение 1. — № 8. — С. 70–76.

11. **Посохин, В. Н.** К расчету течения вблизи щелевидного отсоса-раструба / *В. Н. Посохин, Н. Б. Салимов, К. И. Логачёв [и др.] // Изв. вузов. Строительство*. — 2002. — Сообщение 2. — № 9. — С. 80–85.

12. **Посохин, В. Н.** К расчету течения вблизи щелевидного отсоса-раструба / *В. Н. Посохин, Н. Б. Салимов, К. И. Логачёв [и др.] // Изв. вузов. Строительство*. — 2002. — Сообщение 3. — № 10. — С. 81–85.

13. **Логачёв, К. И.** Расчет течений на входе в отсосы-раструбы методом дискретных вихрей / *К. И. Логачёв, А. И. Пузанок, В. Н. Посохин // Изв. вузов. Проблемы энергетики*. — 2004. — № 7/8. — С. 61–69.

14. **Логачёв, К. И.** Геометрические характеристики течений на входе в отсосы, выполненные в виде зонтов / *К. И. Логачёв, В. Н. Посохин, А. И. Пузанок // Инженерные системы. АВОК Северо-Запад*. — 2005. — № 1. — С. 12–14.

15. Справочник по специальным функциям / под ред. М. Абрамовица, И. Стигана. — М.: Наука, 1979. — 832 с.

16. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузках сыпучих материалов / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры*. — 2013. — № 6. — С. 66–70.

Logachev, I. N. Methods and means of reducing the power requirements of ventilation systems in the transfer of free-flowing materials / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262. ■

Получено 24.02.15

© К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачёва, А. К. Логачёв, В. Г. Дмитриенко, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramics Expo — выставка по керамике 2016

26–28 апреля 2016 г.
г. Кливленд, США

www.ceramicsexpousa.com



ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОГНЕУПОРНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НЕЕ БЕТОНА

Кузнецов Д. В., Костицын М. А., Близнюков А. С., Конюхов Ю. В., Митрофанов А. В.

Патент RU 2530137

МПК C04B35/66, C04B28/06, C04B35/626

Огнеупорная бетонная смесь содержит, мас. %: корунд 13,0–20,0; высокоглиноземистый цемент 5,0–10,0; наночастицы диоксида кремния с удельной поверхностью 180–300 м²/г и/или модифицированного оксида алюминия с удельной поверхностью 25–50 м²/г 0,04–0,08; порошковый муллит фракции 50–100 мкм 1,0–3,0; муллит фракции 3–7 мм — остальное. Часть компонентов смеси в сухом виде, состоящую из высокоглиноземистого цемента, порошкового муллита фракции 50–100 мкм, наночастиц диоксида кремния и/или модифицированного оксида алюминия, предварительно обрабатывают вращающимся электромагнитным полем в аппарате с вихревым слоем в герметичной капсуле в течение 100–140 с при соотношении обрабатываемых компонентов смеси и ферромагнитных частиц (2–4):1, затем добавляют остальные компоненты и смесь затворяют водой. Герметичная капсула выполнена из немагнитного твердосплавного материала. Напряженность магнитного поля аппарата с вихревым слоем 0,18–0,22 Тл.

Предлагаемое изобретение относится к получению цементных смесей и бетона различного назначения, работающих при высоких деформирующих нагрузках, требующих высокой степени сопротивления внешним воздействиям с повышенными прочностными характеристиками, и может быть использовано в металлургической, строительной и других отраслях промышленности. Технический результат изобретения — получение бетона с повышенными прочностными характеристиками при сжатии.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».*
— 2014. — № 28.

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

ОГНЕУПОРНАЯ МАССА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Тотурбиев Б. Д., Мантуров З. А., Тотурбиев А. Б., Черкашин В. И.

Патент RU 2530935

МПК C04B35/106, C04B35/66

Огнеупорная масса для футеровки тепловых агрегатов, включающая электрокорунд, высокоглиноземистый цемент, отличается тем, что взамен водорастворимого соединения она содержит водный раствор полисиликата натрия с силикатным модулем 6,5, а в качестве цирконсодержащего компонента — цирконовый концентрат, при следующем соотношении компонентов, мас. %: электрокорунд 65,0–87,5, высокоглиноземистый цемент 5–10, цирконовый концентрат 5–20, водный раствор полисиликата натрия 2,5–5,0.

Разработанная масса может быть использована для выполнения защитных обмазок, а также монолитных футеровок высокотемпературных тепловых агрегатов. Технический результат изобретения — повышение термостойкости и улучшение механических свойств.

«Бюллетень». — 2014. — № 28.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Киселёв П. А.

Патент RU 2531503

МПК C04B35/577, C04B35/83

Изобретение относится к области композиционных материалов с карбидкремниевой матрицей, предназначенных для работы в условиях окислительной среды при высоких температурах. Способ включает изготовление заготовки из пористого углеродсодержащего материала, армированного термостойкими волокнами, и ее силицирование парожидкофазным методом. Материал заготовки имеет ультратонкую открытопористую структуру, полученную путем пропитки волокнистого каркаса суспензией сажи в 1 %-ном растворе поливинилового спирта. Нагрев заготовки в интервале 1300–1500 °С осуществляют при давлении в реакторе не более

36 мм рт. ст. при температуре паров кремния, превышающей температуру заготовки. Нагрев до конечной температуры 1700–1850 °С и изотермическую выдержку в указанном интервале температур проводят в вакууме или при атмосферном давлении в инертной среде при отсутствии указанного перепада температур. При нагреве заготовки в интервале 1300–1500 °С температура паров кремния превышает температуру заготовки на 20–150 °С. При этом меньшей температуре соответствует больший перепад температур и наоборот. Технический результат изобретения — повышение ресурса работы изделий за счет увеличения содержания в них карбида кремния и уменьшения цикла производства.

«Бюллетень». — 2014. — № 29.

ПОРОШОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Вийермо Ф., Шампион Т., Ис К.

Патент RU 2532818

МПК C04B35/482

Изобретение относится к производству огнеупорной смеси частиц на основе диоксида циркония, предназначенной для производства спеченных продуктов, используемых в установках металлургической промышленности, стекловаренных печах, нефтехимических реакторах и цементных печах. Смесь частиц, состоящая из более 92 мас. % частиц диоксида циркония, включает (по массе): а₁) более 60 % частиц диоксида циркония, размер которых превышает 50 мкм, где по меньшей мере 90 мас. % указанных агрегированных частиц диоксида циркония содержат менее 50 мас. % диоксида циркония в моноклинной фазе; а₂) более 15 % частиц диоксида циркония, имеющих размер менее 50 мкм, б) 1–2 % частиц диоксида кремния, имеющих размер менее 50 мкм; в) 0,3–5 % частиц, включающих один, два или три оксида, выбранных из группы: CaO, MgO и Y₂O₃, где по меньшей мере 55 мас. % указанных частиц дополнительных оксидов обладают размером менее 50 мкм; г) менее 1 % частиц, состоящих из «иных оксидов». В указанной смеси частиц содержится более 5 % агрегированных частиц диоксида циркония размером более 1 мм и от 8 до 20 % частиц матрицы из диоксида циркония размером менее 15 мкм

включают более 95 мас. % диоксида циркония в моноклинной фазе. Технический результат изобретения — высокая механическая прочность изделий из заявленной смеси частиц при высоких температурах и циклических температурных нагрузках.

«Бюллетень». — 2014. — № 31.

ШИХТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ

Чаплина Е. В., Непочатов Ю. К., Богаев А. А., Медведко О. В.

Патент RU 2534864

МПК C04B35/111, C04B35/626

Шихта на основе оксида алюминия содержит минерализующую добавку, которая состоит из эвтектической добавки системы MgO–Al₂O₃–SiO₂, оксида магния и оксида иттрия. Компоненты шихты содержатся в следующем соотношении, мас. %: Al₂O₃ 97,50–98,70, SiO₂ 0,60–0,70, MgO 0,43–0,80, Y₂O₃ 0–0,30. Для приготовления эвтектической добавки смешивают глинозем, оксид кремния и оксид магния, затем проводят термообработку при 1280 ± 20 °С (ниже температуры эвтектики). Спек измельчают до получения мелкозернистых порошков. Методом мокрого помола в водной среде смешивают глинозем и минерализующие добавки в соответствии с заявленным соотношением, получают пресс-порошок методом распылительной сушки, прессуют и обжигают изделие. Обжиг керамики проводят в тоннельной печи при температуре 1650–1680 °С и выдержке 1–2 ч. Достигается повышение прочностных характеристик керамического материала и снижение его себестоимости.

Изобретение относится к технологии получения керамического материала с высокими прочностными характеристиками и может быть использовано для изготовления износо- и химически стойких изделий.

«Бюллетень». — 2014. — № 34.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ» В 2015 г.

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
<i>Поздравляем юбиляров</i>	4	70
К 70-летию Владимира Васильевича Примаченко	6	30
К 75-летию Станислава Алексеевича Суворова		
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (19–20 МАРТА 2015 г.). ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ	3	7
<i>Общие вопросы</i>		
Боровик С. И., Аскарлов Р. Т. Оценка содержания бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны при производстве углеродсодержащих огнеупоров.....	3	10
Давыдов С. Я., Сёмин А. Н. Применение полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном и при восстановлении земель глинистых месторождений стройиндустрии.....	3	11
Заболотский А. В. Моделирование термического разрушения огнеупорных материалов.....	3	13
Иконникова И. А., Коварская Е. З., Красный Б. Л., Московенко И. Б., Потапов А. И. Использование неразрушающего контроля при производстве тиглей и других видов огнеупоров....	3	13
Косоногов А. В. Аутсорсинг в металлургии.....	3	14
Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Федоровцева А. В., Остряков Л. В., Колобов А. Ю. Методология изучения плавленных материалов.....	3	15
Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Шешуков О. Ю., Яговцев А. В., Остряков Л. В., Мерзляков В. Н., Ходенев Д. Б. Теоретические и прикладные аспекты прогнозирования огнеупоров будущего...	3	16
Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Острякова И. В. Генезис трещин в огнеупорах.....	3	17
<i>Сырьевые материалы</i>		
Абызов В. А., Ряховский Е. Н. Фосфатные связующие на основе шлаков переработки вторичных алюминиевых сплавов.....	3	18
Аксельрод Л. М., Смертин В. В., Назмиев М. И. Освоение производства высококачественных спеченных и плавленных материалов.....	3	19
Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Способ синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама	3	19
Бейлина Н. Ю., Петров А. В., Рубинчик О. В., Перевезенцев В. П., Юдина Т. Ф. Особенности получения и использования особоочищенных природных графитов.....	3	20
Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Кийко В. С., Ищенко А. В. Результаты обследования неэксплуатированной известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов»	3	20
Перепелицын В. А., Пивинский Ю. Е., Бураков А. Д., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Дунаева М. Н., Пономаренко З. Г., Острякова И. В., Векшин К. М. Материаловедение китайского высокоглиноземистого шамота.....	3	21
Суворов С. А., Кузнецова О. С., Сакулин А. В., Скурихин В. В. Исследование сырьевой базы для изготовления алюмосиликатных дискретных материалов.....	3	22
<i>Производство огнеупоров</i>		
Аксельрод Л. М., Дониц Р. А., Данилова Ю. В. Бетоны для изготовления монолитной футеровки элементов сталеразливочного ковша.....	3	23
Аксельрод Л. М., Москаленко О. А., Смертин В. В., Пицик О. Н., Киселёва Е. А. Термостойкие цельнокерамические плиты для шибберных затворов сталеразливочных ковшей.....	3	24
Аксельрод Л. М., Шаров М. Б., Смертин В. В., Пицик О. Н., Маряева О. А. Повышение коррозионной устойчивости периклазошпинельных огнеупоров для печей обжига цементного клинкера.....	3	24
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Бочаров С. В. Концепция выбора огнеупоров для повышения эксплуатационной надежности футеровки электропечей.....	3	25
Байздренко В. С., Сошкин В. Е., Кумарин М. В. Высокотемпературный теплоизолятор ВР-350 (ВРП-350). Практика применения.....	3	25
Воронина О. Б., Мелихов А. А., Агишева М. В., Власов А. В. Виброформованные изделия для футеровки промежуточного ковша.....	3	25
Дониц Р. А., Назмутдинов Р. Ш. Горелочные камни для стекловаренных печей.....	3	26

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Кондратьев Е. А., Соловьёв В. Ю. Импортзамещающая огнеупорная продукция Богдановичского ОАО «Огнеупоры».....	3	26
Лялин В. К. Биорастворимая волокнистая изоляция.....	3	27
Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П. Совершенствование дизайна и материалов футеровки сталеразливочных ковшей.....	3	27
Назмиев М. И., Данилова Ю. В., Лаптев А. П. Саморастекающаяся периклазохромитовая масса	3	28
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. ВКВС на основе боксита с добавками огнеупорной глины как матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов.....	3	28
Ряплова А. А., Кашеев И. Д., Поморцев С. А. Оптимизация состава бетона системы $Al_2O_3-SiC-C$	3	29
Сакулин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С., Гвоздева И. А. Глиноземошпинельный и глиноземомагнезиальный бетоны для футеровки сталеразливочных ковшей.....	3	31
Ярушина Т. В., Латкин М. Ю. Шпинелеобразующие углеродсодержащие огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей.....	3	31
Ярушина Т. В., Марясов И. Г. Совершенствование технологии периклазохромитовых изделий для сводов тепловых агрегатов черной и цветной металлургии.....	3	32
<i>Оборудование для современных процессов производства огнеупоров</i>		
Андреев В. П., Медведев А. Н. Оборудование по отсечке шлака с конвертера во время слива стали из конвертера в сталеразливочный ковш.....	3	32
Вохмякова И. С., Стародумов А. В., Солодухин А. А. Измерительная система мониторинга температуры при термообработке огнеупорных материалов и изделий.....	3	32
Матюхин В. И., Матюхина А. В., Матюхин О. В. Принципы модернизации шахтных плавильных печей.....	3	33
Подковыркин Е. Г., Матюхин В. И., Павлова И. А., Матюхина А. В. Теплофизические особенности тепловой обработки мелкой фракции гипса в условиях роторно-вихревого агрегата...	3	34
Пономарёв В. Б., Катаев А. В., Большаков П. А. Каскадная отмывка шлаков.....	3	35
Пономарёв В. Б., Лошкарёв А. Б., Кузнецов В. С. Пневматическая классификация сыпучих материалов.....	3	35
Савченко А. В. Сортировка сырого магнезита на дробильно-обогатительной фабрике ОАО «Комбинат «Магнезит».....	3	36
Столярова В. Ю., Эрнандэс Г. Шибберный затвор системы NOVALCO®.....	3	37
<i>Научные исследования и разработки</i>		
Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Вяжущие из шлаков алюминотермического производства и ячеистые бетоны на их основе.....	3	37
Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Борис Р., Шкамат Е. Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе	3	38
Беляков А. В., Церман С. И. Механическая обработка огнеупорных изделий алмазным инструментом с режущим слоем дискретной структуры.....	3	38
Дерябин В. А., Клевакина Е. В. Изучение возможности использования неорганических связующих для брикетирования порошкообразных материалов.....	3	39
Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Трепалина Ю. Н., Перетокина Н. А., Евтушенко Е. И., Гавшина О. В. Огнеупорные композиционные материалы на основе модифицированных искусственных керамических вяжущих.....	3	40
Земляной К. Г., Кашеев И. Д., Устьянцев В. М. Исследование возможности оценки технологических свойств графита.....	3	40
Лысова Г. А., Боровик С. И., Попов Г. В. Изучение смачивающей способности периклаза каменноугольными пеками.....	3	41
Михеев М. В., Бажин П. М., Столин А. М., Кузнецов Д. В. Исследование формуемости силицидной керамики на основе дисилицида молибдена.....	3	42
Пак Ч. Г., Абызов В. А., Серов П. И. Жаростойкие теплоизоляционные материалы на основе магнезиального связующего и огнеупорных волокон.....	3	42
Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Карпец П. А., Острякова И. В., Смирнова В. В., Остряков Л. В. Формирование микроструктуры алюмопериклазоуглеродистых изделий.....	3	43

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Острякова И. В., Дунаева М. Н., Смирнова В. В. Шлакоустойчивость высокоглиноземистых миксерных изделий.....	3	44
Полухин М. С., Плинер С. Ю., Кашеев И. Д. Высокопрочные магнийсиликатные стеклокерамические сферы, полученные путем электродуговой варки и диспергации расплавов.....	3	45
Поморцев С. А., Кашеев И. Д., Борисова Ю. А., Ряплова А. А. Применение углеродного волокна для армирования структуры периклазоуглеродистых огнеупоров.....	3	46
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Бабкина Л. А., Солошенко Л. Н., Щербак Л. М., Тишина Т. Г. Сухая корундошпинельная смесь с добавкой плавленной алюмомагнезиальной шпинели производства ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».....	3	46
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Низкоцементная муллитокорундовая саморастекающаяся бетонная смесь с добавкой пылевидного кварца.....	3	47
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. Термостойкий муллитокорундовый огнеприпас повышенной прочности.....	3	47
Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П., Тишина Т. Г., Бондаренко Е. А. Исследование корундооксидцирконийсиликатных и корундопериклазовых тиглей после испытаний при плавке коррозионно-стойких сплавов.....	3	48
Промахов В. В., Жуков И. А., Ворожцов С. А., Платов А. В., Жуков А. С., Ворожцов А. Б. Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония.....	3	48
Соков В. Н., Сокова С. Д. Монолитно-слоистые корундовые изделия с наноструктурированным переходным слоем.....	3	49
Соколов В. А., Махов С. В. Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры для плавки алюмоборосиликатного стекла Е.....	3	50
Столин А. М., Михеев М. В., Бажин П. М., Кузнецов Д. В. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях механических воздействий...	3	51
Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Свойства периклазовых карбонированных огнеупоров с использованием углеродистых пластифицирующих гранул.....	3	52
Суворов С. А., Туркин И. А. Корундоциркониевые материалы и изделия.....	3	53
Узберг Л. В., Устьянцев В. М. Исследование продуктов обжига известеобжигательной печи	3	53
Чижигов А. П., Бажин П. М., Столин А. М., Кузнецов Д. В. Разработка и получение наноразмерной оксидной керамики методом СВС-экструзии.....	3	54
Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Каменских В. А. Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата печь-ковш.....	3	55
<i>Огнеупоры в тепловых агрегатах черной и цветной металлургии</i>		
Амелин А. А., Коверзин А. М., Торстов С. В., Календа А. В., Катанаев С. А. Опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК».....	3	55
Вохмякова И. С., Горбачёв В. А., Солодухин А. А. Анализ футеровки обжиговых конвейерных машин для производства железорудных окатышей.....	3	55
Гареев Р. Р. Совершенствование схемы футеровки сталеразливочных ковшей ККЦ ОАО ЧМК	3	56
Егоров И. В., Попов А. Ю., Засолоцкий М. А. Опыт применения огнеупорных материалов компании «Кералит» для футеровки системы желобов доменных печей.....	3	57
Каменских В. А., Кашеев И. Д., Гуляев А. А. Исследование карбидкремниевый бетона после службы в подине термической печи.....	3	57
Кудряш М. Н., Тарасов Д. А., Тарасов А. А. Использование полых корундовых микросфер в керамических изделиях.....	3	59
Плюхин П. В., Архипов А. М., Чашкин М. А., Новиков В. Г., Ишутин В. В. Опыт сотрудничества Группы Магнезит и ГУП «ЛПЗ».....	3	59
Повалаяев Д. А., Федькин М. Е. Шоткрет-технологии в современной металлургии.....	3	59
Прошкин А. В., Сакулин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С. Муллитокремнеземистые изделия для кладки печей обжига анодов.....	3	60
Съёмщиков Н. С., Зуев А. С. Футеровка и вспомогательные материалы для кислородного конвертера.....	3	61

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Фехнер Р. Концепция ухода за футеровкой конвертера с использованием неформованных огнеупорных материалов. Результаты применения.....	3	61
Харин И. В., Турчин М. Ю. Положительный опыт Группы Магнезит в строительстве шахтных регенеративных печей.....	3	61
Целых Г. В., Макаревич А. Н. Опыт переплава легированного скрапа Б26 в ДСП-100 ОАО ЧМК	3	62
Шешуков О. Ю., Метёлкин А. А., Кашеев И. Д., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Цепелев В. С. Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров.....	3	63
ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ		
Баранова Т. Ф., Мальков И. Б., Валиахметов С. А. Усовершенствование футеровки вагонетки для коротких туннельных печей.....	12	3
Бирюкова А. А., Тихонова Т. А., Боронина А. В. Особенности эксплуатации и коррозии периклазохромитовых огнеупоров при электротермической переработке свинецсодержащих продуктов.....	6	3
Бочегов А. А., Ермаков А. В., Никифоров С. В., Вандышева И. В. Применение технологии плазменного напыления для изготовления корундовых объемных изделий с канальной пористостью.....	10	3
Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Филатова О. А. Совершенствование конструкции огнеупоров разливочной камеры промежуточного ковша сортовой МНЛЗ.....	9	3
Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Ячиков И. М. Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ.....	11	3
Пэн Ч., Ярушина Т. В. Обоснование выбора и разработка альтернативных огнеупоров для установок вакуумирования RH в Китае.....	4	3
Ровнушкин В. А., Аксельрод Л. М., Смирнов Л. А., Спирин С. А., Ярушина Т. В., Марясов И. Г., Вислогузова Э. В., Фефелов С. Ю. Механизм коррозии огнеупоров RH-вакууматора известковосиликатными шлаками различной основности.....	3	65
Сатбаев Б. Н., Жарменов А. А., Кокетаев А. И., Шалабаев Н. Т., Байтов К. К. Испытания огнеупоров нового поколения в чугуновозных ковшах АО «АрселорМиттал Темиртау».....	3	71
Сатбаев Б. Н., Жарменов А. А., Кокетаев А. И., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Коррозионная стойкость СВС-огнеупорных материалов в расплавах промышленных шлаков.....	5	3
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Влияние режимов разогрева футеровок тепловых агрегатов и продолжительности хранения огнеупоров на стойкость огнеупорной кладки.....	6	9
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Высокостойкие футеровки шпуровых узлов рудно-термических печей.....	2	3
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Футеровка рудно-термической печи повышенной стойкости	5	7
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Эффективное применение комбинированной футеровки в конвертерах медно-никелевого производства.....	8	3
Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Метёлкин А. А., Кашеев И. Д., Цепелев В. С. Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров.....	8	7
Шиянов В. В., Лиходиевский А. В., Амелин А. В., Иванов А. Н., Толстов С. В., Календа А. В. Опыт эксплуатации 420-т передвижных чугуновозных ковшей миксерного типа в ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»	7	3
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности.....	1	3
Бадаев Ф. З., Тарасовский В. П., Новосёлов Р. А., Хайри А. Х., Резниченко А. В. Получение прекурсоров алюмооксидной керамики химическим диспергированием алюминиевого сплава Д16	1	10
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Ставролитовые сланцы для муллитокремнеземистой карбидизированной теплоизоляции.....	10	7
Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Пивоварова К. Г. Бетоны состава Al ₂ O ₃ -SiC-C из вторичного сырья для перегородок промежуточного ковша МНЛЗ.....	4	8
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М., Поморцев С. А. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений.....	11	8

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Кунадароглу Д., Кара Э. Исследование возможности помола огнеупорных отходов при их вторичном использовании.....	6	14
Морено А. К., Ломбарди М. Б., Сиан А. Н. Получение и квантификация муллита высокой степени чистоты при 1600 °С из каолиновой глины и кальцинированного глинозема.....	8	24
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Перепелицын В. А. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент.....	8	16
Порозова С. Е., Солнышков И. В., Кульметьева В. Б., Шоков В. О. Особенности нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$ с различным содержанием Y_2O_3	7	6
Смирнов А. Н., Турчин М. Ю., Савченко И. А., Лаптев А. П. Селективное извлечение оксида магния из высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля.....	8	13
Соколов В. А. О получении плавленного стабилизированного диоксида циркония.....	3	75
Худун Ло, Чжипэн Сю, Лицзюнь Чжэн, Кайцзи Хэ, Мейтин Ли. Влияние добавки Cr_2O_3/Fe_2O_3 на свойства титаната алюминия.....	7	10
Щербакова Т. А., Шевелёв А. И., Сенаторов П. П. Новое высокомагнезиальное карбонатное сырье для огнеупорной промышленности России.....	5	11
ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ		
Аксельрод Л. М. Стратегические направления развития огнеупорных материалов для металлургии в России.....	5	17
Афанасьев А. И., Чиркова А. А., Давыдов С. Я. Повышение эффективности работы грохотов с линейным электромагнитным двигателем.....	12	6
Воронина О. Б., Мелихов А. А., Агишева М. В., Власов А. В. Бетоны для производства виброформованных изделий промежуточного ковша, применяемых при разливке марганцовистых сталей	7	17
Гилев В. Г., Гревнов Л. М. Получение проницаемых волокнистых материалов из нитрида кремния....	6	24
Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Кийко В. С., Корюков В. Н. Результаты исследования схемы пневмотранспорта известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов».....	11	17
Давыдов С. Я., Сёмин А. Н., Валиев Н. Г., Горбунов А. В., Олейникова Л. Н. Энергосберегающие технологии при использовании приводных укрывных устройств в промышленности.....	10	18
Золотухин В. И., Головкин А. Г., Гордеев Е. И., Провоторов Д. А., Гордеева Н. А. Отечественные системы разливки стали и огнеупорные комплектующие производства НПП «Вулкан-ТМ».....	10	13
Коновалова О. А., Загороднов В. Ю., Каримов С. М., Амелин А. В., Коверзин А. М. Использование лома огнеупорных изделий в технологии изготовления флюса.....	1	14
Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П. Совершенствование дизайна и материалов футеровок сталеразливочных ковшей.....	8	31
Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС.....	5	29
Пивинский Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования.....	3	79
Пономарёв В. Б. Каскадный гидросепаратор для отмывки шлаков.....	2	6
Пономарёв Д. В. Производство корундографитовых изделий гидростатическим способом пресования в Богдановичском ОАО «Огнеупоры».....	11	15
Симисинов Д. И., Афанасьев А. И., Потапов В. Я. Упрочнение ножей смесителей интенсивного действия по кривым износа.....	9	8
ТЕПЛОТЕХНИКА		
Воронов Г. В., Антропов М. В., Порох О. В., Глухов И. В., Гольцев В. А. Температурное состояние в рабочем пространстве современной дуговой сталеплавильной печи.....	5	40
Дзюзер В. Я. Особенности первичного нагрева стекловаренных печей.....	2	8
Дзюзер В. Я. Разработка энергоэффективной футеровки для зоны обжига высокотемпературной туннельной печи.....	11	23
Дзюзер В. Я. Энергоэффективная структура футеровки горелочного устройства стекловаренной печи.....	7	19

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Дзюзер В. Я., Швыдкий В. С. Граничные условия для расчета футеровки стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности.....	12	9
Матюхин В. И., Матюхин О. В., Матюхина А. В. Особенности тепловой работы вагранки с закрытым колошником для переплава минерального сырья.....	9	11
Нижегородов А. И. Теория и опыт применения электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита.....	8	34
Нижегородов А. И. Электрические модульно-спусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов.....	10	22
Титов О. В., Белоглазов И. И. Эффективность различных конструкций огнеупорной футеровки вращающейся печи в зависимости от теплофизических свойств.....	6	27
Шишкин С. Ф. Циклонная печь кальцинации.....	4	12
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ		
Абдрахимова Е. С. Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии регрессионным методом анализа.....	9	54
Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Модифицированные вяжущие из шлаков алюминотермического производства и ячеистые жаростойкие бетоны на их основе.....	7	43
Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Борис Р., Шкамат Е. Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе...	4	38
Анциферов В. Н., Гилев В. Г. Консолидация шликерных тонкостенных элементов на основе тиксотропных дисперсных систем для получения высокопористого РСНК.....	8	39
Анциферов В. Н., Каченюк М. Н., Смёткин А. А. Закономерности уплотнения и фазообразования в системе Ti-SiC-C при плазменно-искровом спекании.....	4	16
Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Исследование взаимодействия расплавленного алюминия с контактной поверхностью кварцевого огнеупора.....	4	46
Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Энергосберегающий синтез высокодисперсного порошка карбида вольфрама.....	8	54
Бакунов В. С., Лукин Е. С. Интенсификация процесса спекания поликристаллической оксидной керамики.....	6	32
Бакунов В. С., Лукин Е. С., Сысоев Э. П. Длительная прочность плотной поликристаллической оксидной керамики до 1600 °С.....	7	32
Бейюэ Ма, Ин Ли, Цян Чжу, Гоцян Лю, Дзинкунь Юй. Получение и свойства низкоуглеродистых композитных огнеупоров системы Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiC-C, содержащих керамическую фазу LaAl ₁₁ O ₁₈	1	24
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Плотные огнеупоры из карбидизированных гранул	5	43
Богданов С. П. Синтез карбида титана в присутствии йода.....	10	57
Богданов С. П. Синтез нитрида титана из элементов в присутствии йода.....	5	48
Богданов С. П., Гаршин А. П., Кораблёва Н. Ю., Пономаренко В. А. Исследование спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления.....	2	23
Богданов С. П., Гаршин А. П., Пономаренко В. А. Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с покрытием.....	11	45
Васин А. А., Тарасовский В. П., Омаров А. Ю., Рыбальченко В. В. Исследование процесса синтеза керметов из порошков, полученных химическим диспергированием Al-Mg (20 мас. %) сплава....	6	62
Волосова М. А., Григорьев С. Н., Кузин В. В. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 4. Действует тепловой поток.....	2	47
Волосова М. А., Григорьев С. Н., Кузин В. В. Влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике. Часть 5. Действует комбинированная нагрузка.....	4	49
Гилев В. Г. Получение полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки из тиксотропного термопластичного шликера.....	10	44
Говоров А. В., Галигузов А. А., Тихонов Н. А., Малахо А. П., Рогозин А. Д. Исследование кинетики окисления углеродных волокон различных типов.....	11	34
Григорьев С. Н., Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Вепринцев К. В., Портной Н. Р., Сазанов И. И. Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики....	1	51

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Гурин В. Н., Гринь Ю., Костманн С., Мейер К., Деркаченко Л. И. Спекание и синтез в СПАРК-плазме высокопрочных соединений на поверхности порошка корунда.....	1	35
Земляной К. Г., Кашеев И. Д., Устьянцев В. М. Исследование возможности оценки технологических свойств графита.....	3	101
Иванов К. С. Изучение процесса обжига силикатнатриевой системы при получении пеностеклокерамики.....	11	52
Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С., Колпаков А. В. Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа.....	5	58
Кашеев И. Д. Эксплуатация огнеупоров в футеровке цементных вращающихся печей.....	9	25
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Поморцев С. А., Ряплова А. А., Борисова Ю. А. Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров.....	12	18
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М., Воскресцова Е. А. Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния.....	10	28
Кашеев И. Д., Комоликов Ю. И., Пудов В. И. Изменения пористой структуры корундоциркониевой керамики при термообработке.....	7	41
Кийко В. С. Микроструктура порошков оксида бериллия в процессе технологического передела	12	34
Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Хрустов В. Р. Спекание композиционной керамики на основе порошков оксидов циркония и алюминия.....	8	47
Красный Б. Л., Маринина Т. С., Галганова А. Л. Некоторые особенности формования пористой проницаемой керамики методом шликерного литья.....	6	43
Красный Б. Л., Тарасовский В. П., Кошкин В. И., Васин А. А., Кормилицин М. Н., Новосёлов Р. А., Смирнов А. Д. Количественный анализ структуры проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда различной дисперсности.....	11	58
Красный Б. Л., Черников В. А. Исследование технологии горячего литья для формирования высокопористой проницаемой тонкостенной керамики.....	10	36
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Портной М. Р. Влияние теплового потока на неоднородность напряжений в поверхности оксидной керамики с развитым рельефом.....	6	66
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю., Вепринцев К. В., Портной Н. Р., Сазанов И. И. Морфология поверхности высокоплотной керамики после гидроабразивной обработки.....	3	123
Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров М. Ю., Портной М. Р., Остриков Е. А. Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВOK71.....	7	48
Кузин В. В., Коршунова Е. Д., Портной Н. Р., Федоров С. Ю. Численное моделирование напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке.....	12	51
Кузин В. В., Портной М. Р., Фёдоров С. Ю. Неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом под действием теплового потока.....	10	63
Кузин В. В., Портной М. Р., Федоров С. Ю., Портной Н. Р. Особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВOK71 в воде.....	8	43
Кузин В. В., Портной Н. Р., Фёдоров С. Ю., Мороз В. И. Анализ надежности керамических деталей после гидроабразивной обработки.....	11	63
Кузин В. В., Портной Н. Р., Фёдоров С. Ю., Мороз В. И. Влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики.....	9	62
Кукарцев В. А., Сазонов А. М., Бабкин В. Г., Тишин П. А. Влияние добавки электрокорунда на структурно-фазовые превращения в кварцитовой футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты.....	3	108
Леонов В. Г., Афонина Г. А., Дёмкин В. Н. Получение пористой периклазовой керамики.....	9	29
Ма Бейюэ, Инь Юэ, Чжуг Цян, Чжай Инин, Ли Ин, Ли Гуанцзян, Юй Цзинкунь. Шлакоустойчивость огнеупоров на основе $MgAl_2O_4$ и Al_2O_3	9	38
<i>Обзорная статья</i>		
Нилов А. С., Кулик В. И., Гаршин А. П. Анализ фрикционных материалов и технологий изготовления тормозных колодок для высоконагруженных тормозных систем с дисками из керамического композиционного материала.....	7	57

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Орданьян С. С., Вихман С. В., Несмелов Д. Д. О перспективе создания материалов в системах $\text{SiC-Me}^n\text{Si}_2$	1	39
Пивинский Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры.....	1	17
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания.....	4	20
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов.....	6	47
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов.....	7	22
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследование в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования.....	9	16
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации.....	10	50
Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава.....	12	25
Промахов В. В., Жуков И. А., Ворожцов С. А., Жуков А. С., Ворожцов А. Б. Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония.....	11	39
Рощупкина И. Ю., Абдрахимова Е. С., Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Колпаков А. В. Инновационные разработки технологии направленной структурно-химической модификации футеровочных материалов на основе отходов цветной металлургии и фосфатных связующих.....	7	52
Сафронова Т. В., Путляев В. И., Иванов В. К., Кнотько А. В., Шаталова Т. Б. Порошковые смеси на основе гидрофосфата аммония и карбоната кальция для получения биосовместимой пористой керамики в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	9	45
Сафронова Т. В., Путляев В. И., Филиппов Я. Ю., Ларионов Д. С., Евдокимов П. В., Аверина А. Е., Климашина Е. С., Иванов В. К. Пористая керамика на основе пирофосфата кальция.....	1	46
Семченко Г. Д., Макаренко В. В., Логвинков С. М., Шутеева И. Ю., Катюха А. С. Особенности создания структуры высокопрочного композиционного материала.....	4	29
Семченко Г. Д., Повшук В. В., Бражник Д. А., Старолат Е. Е., Рожко И. Н., Руденко Л. В. Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров.....	12	21
Словиковский В. В., Гуляева А. В. Коррозионно-эрозионно-стойкие углесодержащие огнеупоры для агрегатов цветной металлургии.....	9	33
Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 5. Основы технологии армированного корундового бетона и изучение его физико-механических свойств.....	1	32
Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 6. Изучение термомеханических свойств армированного корундового бетона.....	2	39
Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 7. Исследование стойкости корундового армированного бетона в углерод- и водородсодержащей среде (эндогаз).....	3	99
Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 8. Петрографические и рентгенографические исследования армированного огнеупорного бетона.....	4	44

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Столин А. М., Бажин П. М., Михеев М. В., Филонов М. Р., Кузнецов Д. В. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях высокотемпературного деформирования.....	6	56
Суздальцев Е. И. Технологические особенности синтеза стеклокерамики β -сподуменового состава. Часть 2. Исследование возможности использования технологических отходов на стадии подготовки шликера и формования заготовок.....	2	41
Суздальцев Е. И. Технологические особенности синтеза стеклокерамики β -сподуменового состава. Часть 3. Исследование возможности переработки обожженного материала β -сподуменового состава.....	4	34
Суздальцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование кристаллизации литийалюмосиликатного стекла в интервале 825–875 °С.....	1	42
Суздальцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование механизма спекания материала из закристаллизованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования.....	12	48
Суздальцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование спекания заготовок из закристаллизованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования.....	3	119
Суздальцев Е. И., Зайчук Т. В., Устинова Ю. С., Вандрай С. Н. Исследование процессов получения ВКВС на основе стекла магнийалюмосиликатного состава.....	10	39
Суздальцев Е. И., Зайчук Т. В., Устинова Ю. С., Вандрай С. Н. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла.....	11	29
Трифонов Ю. Г., Кузнецова Д. Е., Досовицкий Г. А., Омаров А. Ю., Новосёлов Р. А., Тарасовский В. П. Получение люминесцентной керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием.....	5	52
Трифонов Ю. Г., Шляпин А. Д., Омаров А. Ю., Тарасовский В. П. Высокопористый прочный керамический материал из порошка, полученного химическим диспергированием алюминиевого сплава, содержащего литий.....	4	53
Трофимович М. А., Галигузов А. А., Калугин Д. И., Малахо А. П., Рогозин А. Д. Способы модификации каменноугольных пеков: влияние поверхностно-активных веществ и углеродных аддитивов на свойства связующих.....	12	42
Трофимович М. А., Галигузов А. А., Малахо А. П., Авдеев В. В. Влияние давления на карбонизацию каменноугольного пека различного состава.....	6	37
Трофимович М. А., Галигузов А. А., Тихонов Н. А., Малахо А. П., Рогозин А. Д. Кинетика окисления наноалмаза и нанолуковичного углерода.....	10	67
Федосова Н. А., Кольцова Э. М., Попова Н. А., Жариков Е. В., Лукин Е. С. Керамоматричные композиты, армированные углеродными нанотрубками: искровое плазменное спекание, моделирование, оптимизация.....	12	13
Хмелёв А. В. Свойства муллитциркониевой керамики, спеченной традиционным способом из порошков, полученных в ходе горения.....	2	29
Шама М. С., Кичук С. Н., Костюков С. В., Воронов П. Е., Воронова А. В., Попова Н. А., Лукин Е. С. Влияние различных плавней на светотехнические параметры YAG:Ce.....	8	50
Шишкин Р. А., Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В. Поведение графита при газофазном способе получения нитрида алюминия.....	3	113
Шишкин Р. А., Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В. Термодинамический анализ нового газофазного метода получения высокочистого нитрида алюминия.....	2	53
Шнабель М., Бур А., Кокегей-Лоренц Р., Шмидтмайер Д., Даттон Д. Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы.....	3	91
Щекина Т. И., Батанова А. М., Курбыко Т. Н., Пыриков А. Н., Григорьев Б. Н. Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). Часть 2. Поведение периклазоуглеродистых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов.....	2	11
ЭКОЛОГИЯ		
Логачёв К. И., Аверкова О. А., Толмачёва Е. И., Логачёв А. К., Дмитриенко В. Г. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации	12	56

Фамилии авторов и названия статей	Номер журнала	Стр.
Логачёв К. И., Крюков И. В., Аверкова О. А. Моделирование воздушных потоков в аспирационном укрытии с рециркуляцией.....	8	57
Логачёв К. И., Ходаков И. В., Аверкова О. А. Снижение энергоёмкости аспирационных укрытий за счет аэродинамического экранирования щелевых неплотностей.....	4	56
Макаров В. Н., Давыдов С. Я. Теоретические основы повышения эффективности вентиляции в технологических процессах на промышленных предприятиях.....	2	59
ИНФОРМАТИКА		
Зобнин Б. Б., Горбенко О. А., Сорокин С. А. Проектирование онтологии преобразования техногенных пылей в нанокompозиты.....	1	57
КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ		
Иконникова И. А., Коварская Е. З., Красный Б. Л., Московенко И. Б., Потапов А. И. Использование неразрушающего контроля при производстве тиглей и других видов огнеупоров....	8	63
Коварская Е. З., Московенко И. Б., Потапов А. И. Разработка рекомендаций по освоению неразрушающих методов контроля физико-механических свойств и качества огнеупоров.....	2	64
Кугушев В. И. Метод объемной дефектоскопии конструкций из огнеупорных материалов, кирпичной кладки и жаропрочного бетона ударными импульсами.....	4	62
ЭКОНОМИКА И РЫНОК		
Вислогузова Э. А. Опыт организации поставок качественных огнеупоров на ЕВРАЗ НТМК.....	8	66
ИЗОБРЕТЕНИЯ		
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	1	61
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	3	127
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	4	68
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	5	63
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	6	69
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	7	69
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	8	70
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	9	68
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	11	69
Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....	12	61
РЕЦЕНЗИИ		
Пивинский Ю. Е. О книге В. А. Перепелицына, В. М. Рытвина, С. И. Гильварга, В. А. Абызова, А. Н. Абызова и В. К. Козловой «Ферросплавные алюминотермические шлаки».....	3	129
ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА		
Гаврик Г. Г. 13-я Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).....	5	65
Кошкина Т. П. Металл-Экспо'2014.....	1	63
Об инновационной образовательной программе.....	5	67
<i>К 150-летию со дня рождения академика УССР Егора Ивановича Орлова</i>		
Беляков А. В. Первый заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева.....	2	68
Статьи, опубликованные в журнале «Новые огнеупоры» за 2015 г.	12	63

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 <p>MAGFORUM 2016 Magnesium Minerals & Markets Conference Vienna, 9-11 May 2016</p>	 <p>Networking & knowledge for the global magnesium minerals market!</p>	<p>Конференция «МАГНЕЗИТ И РЫНОК» 9–11 мая 2016 г. г. Вена, Австрия</p>
<p>www.imformed.com</p>		