

# МОСКВА, ВДНХ, ПАВИЛЬОНЫ 69, 75

# 10-13 НОЯБРЯ 2015

# МЕТАЛЛ ЭКСПО'2015









Уважаемые коллеги! Приглашаем вас посетить стенд журналов «Сталь» и «Новые огнеупоры», 000 «Интермет Инжиниринг»

НОЯБРЬ 2015



Металлопродукция и металлоконструкции для строительной отрасли МеталлСтройФорум'2015



Оборудование и технологии для металлургии и металлообработки МеталлургМаш'2015

Транспортные и логистические услуги для предприятий ГМК

тел./факс +7 (495) 734-99-66



ОРГКОМИТЕТ ВЫСТАВКИ:

МеталлТрансЛогистик'2015

специализированный журнал «МЕТАЛЛОСНАБЖЕНИЕ и СБЫТ»



# акционерное общество БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



# ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ" - СТАРЕЙШЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ОТРАСЛИ, ВЫПУСКАЮЩЕЕ БОЛЕЕ 300 ТЫС. ТОНН ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И 250 ТЫС. ТОНН ПРОПАНТОВ В ГОД. ПРЕДПРИЯТИЕ РАСПОЛАГАЕТ ЗАПАСАМИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ИМЕЕТ СОВРЕМЕННУЮ ПРОИЗВОДСТВЕННУЮ И НАУЧНУЮ БАЗУ. АККРЕДИТОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ. КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ.

АДРЕС: 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛ.,Г.БОРОВИЧИ, УЛ.МЕЖДУНАРОДНАЯ Д.1 ТЕЛ.: +7 (81664) 92500, 92413 ФАКС: +7 (81664) 92525

# WWW.AOBKO.RU



Основан в апреле 2002 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ 000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ» ИЗДАТЕЛЬ 000 «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

#### № 11 НОЯБРЬ 2015

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ				
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор <b>КРАСНЫЙ Б. Л.</b> Зам. главного редактора <b>КАЩЕЕВ И. Д.</b>				
ГРИШПУН Е. М.					
ДИБРОВ И. А.	АКСЕЛЬРОД Л. М. АНТОНОВИЧ В.	МОСИНА Т. В. ОВСЯННИКОВ В. Г.			
ЗАЙЦЕВ В. А.	АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.			
ЗАКАРЯН О. К.	БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.			
ИВАНУШКИН А. Г.	БЕЛЯКОВ А. В. БУРАВОВ А. Д.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е. ПОМОРЦЕВ С. А.			
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.			
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	ВИКУЛИН В. В. ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ПЫРИКОВ А. Н. СЕМЧЕНКО Г. Д.			
МОЖЖЕРИН В. А.	ГУРИН А. А. Лавылов с. я	СИЗОВ В. И. Смирнов А. Н			
ОДЕГОВ С. Ю.	ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.			
САРЫЧЕВ В. Ф.	ДРУЖИНИН Г. М. ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СОКОЛОВ В. А. СУВОРОВ С. А.			
СКОРОХОДОВ В. Н.	КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.			
ЭНТИН В. И.	КРАСОВИЦКИИ Ю. В. ЛУКИН Е. С.	ТАРАСОВСКИИ В. П. ТРАВИЦКОВА А. Н.			
H	Научные редакторы Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицы	та			

Научные редакторы Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына Художник-дизайнер Н. Н. Жильцов Компьютерная верстка Н. Н. Жильцова 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 Телефон: (495) 699-97-85 E-mail: ogneupor@imet.ru, imet@imet.ru Internet: www.imet.ru

# Deringer

Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются в журнале **«Refractories and Industrial Ceramics»**, издаваемом международным информационно-издательским консорциумом «Springer» Отпечатано с готового оригинал-макета в ООО «Первая оперативная типография» 115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5 Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) в 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 30.10.15. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00 Заказ

# содержание

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Ячиков И. М. Разработка огнеупорных конструк- ций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Устьянцев В. М., Поморцев С. А. Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-хи- мические исследования графитов различных месторождений 8
ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ Пономарёв Д. В. Производство корундографитовых изделий гидростатическим способом прессования в Богдановичском ОАО «Огнеупоры»
<b>Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Кийко В. С., Корюков В. Н.</b> Результаты иссле- дования схемы пневмотранспорта известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов»
ТЕПЛОТЕХНИКА Дзюзер В. Я. Разработка энергоэффективной футеровки для зоны обжига высо- котемпературной туннельной печи
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ Суздальцев Е. И., Зайчук Т. В., Устинова Ю. С., Вандрай С. Н. Получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе магний- алюмосиликатного стекла
Говоров А. В., Галигузов А. А., Тихонов Н. А., Малахо А. П., Рогозин А. Д. Исследование кинетики окисления углеродных волокон различных типов 34
<b>Промахов В. В., Жуков И. А., Ворожцов С. А., Жуков А. С., Ворожцов А. Б.</b> Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония
Богданов С. П., Гаршин А. П., Пономаренко В. А. Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с покрытием
<b>Иванов К. С.</b> Изучение процесса обжига силикатнатриевой системы при получении пеностеклокерамики
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 дис- персности
Кузин В. В., Портной Н. Р., Фёдоров С. Ю., Мороз В. И. Анализ надежности керамических деталей после гидроабразивной обработки
ИЗОБРЕТЕНИЯ Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам

Д. т. н. К. Н. Вдовин, д. т. н. В. В. Точилкин (🖂), д. т. н. И. М. Ячиков

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

УДК 666.76:[621.746.047:669.18.046.518

### РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрено оборудование, устанавливаемое в камерах промежуточных ковшей машин непрерывного литья заготовок. Совершенствование оборудования обеспечивает эффективное формирование потоков металла и создает условия для повышения его качества.

**Ключевые слова:** машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), промежуточный ковш (ПК), моделирование, неметаллические включения (НВ), рабочая жидкость (РЖ), система распределения потоков (СРП), коэффициент точечной загрязненности (КТЗ).

#### введение

Промежуточный ковш (ПК) и его устройства, формирующие потоки жидкого металла в ковше и истечения его в кристаллизатор, являются важными технологическими элементами машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) [1, 2]. При разливке стали они обусловливают стабильность процесса разливки, оказывая большое влияние на повышение качества разливаемого металла [3, 4]. Важным показателем, определяющим качество непрерывнолитой заготовки, является содержание неметаллических включений (НВ) в стали [5–7]. Существует ряд способов, позволяющих повысить чистоту металла по НВ. Один из них — рафинирование стали в ПК.

#### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

При разработке оборудования ПК сортовой МНЛЗ должны учитываться следующие основные факторы [2, 5]:

число и расположение ручьев МНЛЗ;

число последовательно разливаемых плавок;

 оснащенность рафинирующими устройствами;

 – характер конвективных потоков металла, способствующих отделению включений;

 достаточная вместимость, позволяющая осуществлять замену сталеразливочных ковшей во время серийной разливки и обеспечивающая необходимое время для всплытия HB;



 особенности начала разливки и метод удаления шлака и остатков металла после окончания разливки;

 способ регулирования истечения металла из ПК;

 возможность корректирующей доводки химического состава стали посредством ввода порошковой проволоки специального состава;

 дно и стенки ПК должны иметь ровные поверхности, чтобы не препятствовать движению потока стали. Выступающие углы футеровки подвергаются большому износу, сокращая срок службы ковша и затрудняя удаление настылей;

 для многоручьевых МНЛЗ с помощью специальных устройств и приемов необходимо выравнять химический состав и температуру стали по ручьям;

 подогрев ПК, что обеспечивает всплытие НВ и поддержание необходимой для разливки температуры стали;

 – герметизация ПК для предотвращения вторичного окисления стали воздухом;

 ограничение попадания шлака из разливочного ковша в промежуточный;

 застойные зоны в объеме ПК не должны присутствовать, поскольку они вызывают неравномерное распределение концентрации и температуры стали.

Современные ПК снабжаются оборудованием для регулирования потоков металла [8–12]. В настоящее время в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) функционируют две сортовые 5-ручьевые МНЛЗ с расстоянием между ручьями 1250 мм. На введенных в эксплуатацию машинах используют 5-ручьевой Т-образный ПК. В связи с конструктивными особенностями этого ПК затруднено исполь-



**Рис. 1.** Компоновка ПК сортовой МНЛЗ ЭСПЦ ОАО ММК



Рис. 2. Компоновка экспериментальной модельной установки: 1 — модель ПК; 2 — воронка для подачи индикатора; 3 — напорный бак; 4 — разливочные отверстия; 5 — приемный бак



**Рис. 3.** Экспериментальная установка физического моделирования

зование типичных рафинирующих устройств, поэтому возникла необходимость в разработке специальных рафинирующих устройств [2, 12], создающих благоприятные условия для всплытия HB.

На рис. 1 показан ПК, в конструкции элементов которого учитываются особенности движения потоков стали в его рабочем пространстве [9]. Разработанные элементы ПК позволяют более эффективно формировать восходящие потоки стали, что и обеспечивает быстрое всплытие НВ и увеличение времени пребывания стали перед истечением из ПК.

ПК содержит корпус 1, внутри которого установлены разливочные стаканы 2. Корпус 1 разделен на разливочную 3 и приемную 4 камеры вертикально установленной поперечной перегородкой (турбостопом) 5 с отверстиями 6 для прохода металла. Со стороны разливочной камеры 3 на боковой поверхности перегородки 5 выполнен на всю ее высоту центральный выступ 7. Выступ 7 перегородки 5 имеет в поперечном сечении форму двугранного угла. На верхней торцевой поверхности 8 перегородки 5 в средней ее части выполнен торцевой выступ 9. ПК снабжен установленными в разливочной камере 3 опорными элементами 10 с отверстиями 11 для прохода металла. Перед использованием ПК турбостоп 5 устанавливают в полости корпуса ковша. Опорные элементы монтируют в разливочной камере 3. Металл из сталеразливочного ковша поступает в ПК. в котором перемещается из приемной камеры 4 в разливочную 3 и далее через разливочные стаканы 2 в кристаллизатор. При поступлении металла в приемную камеру 4 часть его потока перемещается ко дну камеры и через отверстия 6 турбостопа 5 поступает в разливочную камеру З. Вторая часть потока металла, перемещаясь в сторону турбостопа 5, распределяется торцевым выступом 9 на два потока.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для оценки работы турбостопа и сопутствующего оборудования, определения его рациональных размеров были проведены экспериментальные исследования на модели ПК.

Во многих сталелитейных компаниях в разное время были созданы в различных масштабах водяные модели ПК [1, 2]. В экспериментах на моделях используют обычно метод индикатора, который позволяет быстро получать требуемую информацию по распределению потоков металла в системе ПК. Определяются условия, приводящие к возникновению более коротких контуров циркуляции. Водяные модели полезны на разных этапах исследования и создания элементов МНЛЗ, в том числе и ПК. Хотя им и присущи определенные недостатки [6] (в частности, невозможность получить подробную информацию о поле скоростей в потоке жидкости, а также данные о структуре турбулентных вихрей), они широко используются при создании и модернизации различного металлургического оборудования.

Исследования проводили на физической модели течения потоков в ПК с использованием воды в качестве рабочей жидкости (РЖ). Принят масштаб модели ПК относительно реального ковша M = 1 : 4. На рис. 2 показана компоновка созданной экспериментальной установки, моделирующей работу ПК сортовой МНЛЗ, на рис. 3 — сама установка.

Эффективность создаваемых конструкций, расположенных в полости ПК, оценивали по величине средней продолжительности пребывания элементарного объема металла в ковше и объема застойных зон. Поведение металла и продолжительность пребывания элементарного объема металла в ПК определяли путем ввода в истекающую жидкость из модели сталеразливочного ковша — напорного бака индикатора через воронку (см. рис. 2). Течение металла в модели ПК исследовали фиксированием перемещения границы РЖ с индикатором и движения частиц фото- и киносъемкой из характерных точек (рис. 4).

На рис. 5 отмечены основные этапы подачи РЖ в модель ПК: наполнение приемной камеры РЖ; начало подачи РЖ через боковые выступы турбостопа; подача РЖ во всю полость ПК. В ПК, оборудованном турбостопом, можно наблюдать, как входная струя РЖ (см. рис. 5, *a*), ударяясь о дно ПК, устремляется в сторону турбостопа. На экспериментальной модели видно, что происходит отсечка входного потока от центрального отверстия ПК. Применение в поперечной перегородке центрального выступа способствует гашению нестабильных



**Рис. 4.** Характерные точки проведения видеосъемки при исследовании гидродинамики модели ПК

потоков металла, протекающих в приемной камере ПК при подаче его из сталеразливочного ковша, в процессе всего цикла подачи РЖ. В результате проведенных экспериментов установлено, что как в приемной, так и в разливочной секции существует развитая циркуляция жидкости.

По мере наполнения приемной камеры ПК потоки РЖ распределяются через боковые выступы турбостопа (см. рис. 5, б). По мере выхода жидкости на рабочую высоту (см. рис. 5, в) потоки распределяются по всему объему разливочной камеры в зависимости от применяемого оборудования полости ПК. Эти результаты позволили для реального ПК выбрать рациональную компоновку оборудования полости ковша, что обеспечило снижение НВ в разливаемом металле в процессе всего цикла работы и, как следствие, повышение качества стали.

#### СОЗДАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований разработан комплект элементов оборудования системы распределения потоков стали (СРП), который устанавливается в ПК сортовой МНЛЗ (рис. 6) [10]. На рис. 7 показаны созданные отдельные элементы СРП [9, 10]:



Рис. 5. Основные этапы подачи РЖ при моделировании работы ПК: *а* — наполнение приемной камеры РЖ; *б* — начало подачи РЖ через боковые выступы турбостопа; *в* — подача РЖ в полость ПК



Рис. 6. Комплект элементов СРП стали Т-образного ПК сортовой МНЛЗ: 1 — приемная камера; 2 — разливочная камера; 3 — боковой элемент аргонного блока, закрытый защитной пленкой перед торкретированием; 4 — трубопровод для подачи аргона; 5 — комплект элементов СРП



Рис. 7. Элементы СРП стали Т-образного ПК сортовой МНЛЗ: 1 — комплект аргонных блоков; 2 — фасонный огнеупор — турбостоп; 3 — стартовые трубы



Рис. 8. Баллы дефекта КТЗ непрерывнолитых заготовок, отлитых при использовании СРП с подачей аргона (сравнение со средними показателями КТЗ)

защита — турбостоп; аргонные блоки, которые в настоящее время выпускаются серийно в ООО «Огнеупор». На сортовые МНЛЗ были поставлены комплекты турбостопов, боковых перегородок, аргонных блоков. Все элементы турбостопа выполнены с использованием высокоглиноземистого бетона СКБ-93.



Рис. 9. Комплект СРП в пространстве ковша после выполнения цикла разливки: 1 — элементы комплекта СРП после выполнения цикла разливки на МНЛЗ; 2 остатки жидкого шлака и стали

Установка комплекта (см. рис. 5) в ПК осуществлялась на стендах футеровки до нанесения на арматурную футеровку ковша торкрет-массы [2]. Сушку и разогрев ПК перед разливкой с опытными комплектами турбостопов — поперечных перегородок (с подачей аргона) осуществляли по действующей в ЭСПЦ технологии [2, 3]. Оценку качества металла производили с использованием балла коэффициента точечной загрязненности (КТЗ). Результаты показаны на рис. 8. Видно, что при применении аргонных блоков в ПК КТЗ снизился в 1.47 раза, стойкость элементов СРП оказалось сопоставима с серийностью разливки. На рис. 9 показан комплект СРП в пространстве ковша после разливки металла в течение всего цикла разливки (~30 ч) [3].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование конструкции и компоновки оборудования ПК посредством моделирования на водяной модели ПК МНЛЗ. Сделан анализ конструкций рафинирующих устройств модернизируемых ПК МНЛЗ. Выбраны конструкции турбостопа и дополнительного оборудования полости ПК, что обеспечило систему рационального распределения потоков металла в процессе его разливки.

Результатом проведенных модельных и промышленных исследований и их внедрения явилось снижение количества НВ в разливаемом металле в процессе всего цикла работы ПК и, как следствие, повышение качества разливаемого металла.

#### Библиографический список

1. *Исаев, О. Б.* Моделирование современных процессов внепечной обработки и непрерывной разливки стали / *О. Б. Исаев* [и др.]; под общей ред. Е. Х. Шахпазова. — М.: Металлургиздат, 2008. — 376 с.

2. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше МНЛЗ : монография / К. Н. Вдовин, М. В. Семёнов, В. В. Точилкин. — Магнитогорск: МГТУ, 2006. — 118 с.

3. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та, 2012. — 540 с.

4. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та, 2014. — 348 с.

5. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Нефедов, В. В. Точилкин // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 3. — С. 23–27.

**Vdovin, K. N.** Intake Chamber of the Tundish in a Continuous Slab-Casting Machine / K. N. Vdovin, E. A. Melnichuk, A. V. Nefedov, V. V. Tochilkin // Steel in translation. -2014. - Vol. 44,  $N_{\odot}3$ . -P. 186–189.

6. Зекели, Дж. Компьютерное конструирование (САD – САМ-метод) промежуточного разливочного устройства / Дж. Зекели, Н. Эль-Кадах // Инжекционная металлургия'86 : труды конференции ; пер. с англ. под ред. В. А. Кудрина. — М. : Металлургия, 1990. — С. 134–146.

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

*Vdovin, K. N.* Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / *K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin //* Refractories

and industrial ceramics. - 2014. - Vol. 54, Ne 6. - P. 435–437.

8. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разливки стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Металлург. — 2014. — № 4. — С. 80-82.

*Vdovin, K. N.* Improvement of Steel Pouring in Section CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Metallurgist. — Vol. 58, № 3/4. — P. 306–309.

9. Патент на полезную модель RUS 60411. Ковш промежуточный для непрерывной разливки металла / Сеничев Г. С., Точилкин В. В., Вдовин К. Н., Корнеев В. М., Осипов В. А., Сарычев А. В., Ведешкин Н. В., Ушаков С. Н., Хоменко А. А.; опубл. 14.09.2006.

10. **Патент на полезную модель RUS 91016.** Промежуточный ковш для непрерывной разливки металла / Ушаков С. Н., Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Прохоров С. В., Хоменко А. А., Филатова О. А., Артюшин В. А., Шайгулин И. Р., Чеусов И. С.; опубл. 12.10.2009.

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

*Vdovin, K. N.* New Plastic Refractory Linings for Protecting a Metal Stream During Pouring into a CBCM / *K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Marochkin* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320.

12. **Семёнов, М. В.** Методика расчета работоспособности элементов промежуточного ковша МНЛЗ / *М. В. Семёнов, В. В. Точилкин* // Вестник машиностроения. — 2007. — № 6. — С. 41–43.

**Semenov, M. V.** Technique for calculating the effectiveness of the elements of the intermediate ladle of a CBCM / M. V. Semenov, V. V. Tochilkin // Russian Engineering Research. — 2007. — Vol. 27, № 6. — P. 347-349.

Получено 11.09.15 © К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



# ІСАСС 16—40-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике и композитам

24–29 января 2016 г.

г. Дейтона-Бич, Флорида, США

Д. т. н. И. Д. Кащеев<sup>1</sup>, к. т. н. К. Г. Земляной<sup>1</sup> (⊠), к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев<sup>1</sup>, С. А. Поморцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

УДК 622.336:666.76.001.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАФИТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ. Часть 1. Физикохимические исследования графитов различных месторождений

Приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств отечественных и импортных графитов для огнеупорной промышленности. Установлено, что графиты различного происхождения имеют разные морфологию поверхности, структуру кристаллической решетки и стойкость к окислению.

**Ключевые слова:** огнеупоры, графит, область когерентного рассеяния (OKP), стойкость к окислению.

дним из основных трендов современного рынка огнеупоров, как формованных, так и неформованных, является увеличение роли углеродсодержащих огнеупоров (от 3-5 до 95-98 мас. % углерода) [1-5]. Это обусловлено комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким ТКЛР и др. При этом углерод в форме кристаллического графита и/ или технического углерода, а также коксового остатка органических связующих входит в состав матрицы огнеупорного материала, обеспечивая требуемые физико-химические и технологические свойства.

В качестве углеродсодержащих материалов в огнеупорах в настоящее время используются природные и синтетические графиты, технический углерод и органические связующие с максимально возможным коксовым остатком [1]. Наибольшее применение получил чешуйчатый графит, поскольку он наиболее устойчив к окислению [6]. Наибольшей химической стойкостью к кислороду обладает природный графит, однако он имеет низкую механическую прочность. Графит способен восстанавливать оксиды железа в шлаке, повышая вязкость и температуру их плавления [1].



Количество углерода в составе шихты огнеупорных углеродсодержащих изделий и масс определяется эксплуатационными задачами, но для уменьшения тепловых потерь, а также повышения качества металла целесообразно использовать изделия с низким содержанием углерода — до 10 мас. %. Поскольку низкоуглеродистые огнеупоры имеют пониженную термостойкость, ряд производителей вводят в состав шихты газовую и/или гибридную графитовую сажу [2], сочетая тем самым два вида углеродсодержащей составляющей — чешуйчатый графит с искусственным углеродсодержащим материалом.

На территории России разрабатывается Тайгинское месторождение кристаллического графита в Челябинской обл. Годовая производительность месторождения около 10 тыс. т графита марок ГЛ, ГТ и др. Ежегодная потребность огнеупорной промышленности в кристаллическом графите составляет примерно 30-40 тыс. т. Дефицит графита восполняется за счет импорта. Основными мировыми производителями графита являются КНР, Бразилия, Индия, Северная Корея, Канада и Норвегия (табл. 1). Основными импортерами графита в Россию до последнего времени являлись КНР (77%), Украина (20%); доля остальных составляет 3 %. Постепенно возрастают поставки графита из других стран.

В настоящей работе сравнивали физико-химические свойства используемых в огнеупорной промышленности России графитов (производства России и КНР) с графитами других поставщиков — Норвегии, Бразилии и Мадага-

Таблица	1.	Мировое	производство	природ-
ного чец	цγ	йчатого гр	рафита [7]	

-		
Страна	Количество, тыс. т	Доля рынка, %
KHP	420	66
Бразилия	80	13
Индия	65	10
Северная Корея	15	2
Канада	15	2
Норвегия	10	2
Украина	5	1
Мадагаскар	3	1
Зимбабве	6	1
Другие	15	2
Всего	638	100

скара. Сравнение производили исследованием физико-химических свойств самих графитов: зольного остатка, состава золы, размера и степени совершенства кристаллов (размер областей когерентного рассеяния — ОКР), стойкости к окислению. Исследованы графиты марок Falke 94100 (Бразилия), FLS 897 (Норвегия), +595 (Мадагаскар) и +592 (КНР). В качестве образца сравнения использовали графит Тайгинского месторождения ГЭ-1 по ГОСТ 17022– 81 «Графит. Типы, марки и общие технические требования».

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулометрический состав графитов определяли по ГОСТ 17818.2, зольность — по ГОСТ 17818.4. Термогравиметрические исследования (кинетика окисления графита) проводили на дифференциальном сканирующем дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программных пакетов Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch<sup>®</sup>. С исследуемых образцов углеродистых материалов были сняты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скоростях нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин. В настоящей ра-

боте предложено оценивать стойкость графитов по количеству энергии, необходимой для окисления графита, путем расчета энергии активации процесса окисления [8]. Фазовый состав и параметры структуры графита определяли рентгенофазовым методом на дифрактометре «Miniflex 600» с вращающимся анодом (Си  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1,541862$  Å, интервал съемки 3,00-90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) «Rigaku – Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Средний размер ОКР *L* определяли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова - Шерера [9]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta},\tag{1}$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  — физическое уширение FWHM, рад.

Размер кристаллов (чешуек) графита, наличие и распределение примесей анализировали методом растровой электронной микроскопии на установке JEOL JSM 6390LA (Jeol, Япония). Условия съемки: 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм. Зерновой состав и зольность графитов представлены в табл. 2.

Микроструктура графитов показана на рис. 1, из которого видно, что структура всех графитов чешуйчатая; размеры и состав чешуек приведены в табл. 3. Поверхность чешуек ступенчатая, хорошо закристаллизованная, обломанная по краям, торцы слоистые. Примеси в графитах в основном распределены между отдельными чешуйками (см. рис. 1, *е*, *ж*, *и*, *к*), и только в графите производства КНР они входят в состав чешуек (см. рис. 1, *з*). Элементный состав примесей в графитах приведен в табл. 4, из которой следует, что примеси имеют примерно одинаковый алюмосиликатный или алюмосиликатно-железистый состав. По всей

Таблица 2. Зерновой состав и зольность исследуемых графитов

Fredera	Содержание, мас. %, фракции, мм							
т рафит	+0,5	+0,4	+0,3	+0,25	+0,15	-0,15		
ГЭ-1	0,4	0,7	10,7	13,1	44,8	30,3	8,32	
Falke 94100	9,2	20,4	43,4	8,3	13,2	5,5	2,46	
+592 (KHP)	11,3	3,9	27,6	33,9	14,7	8,6	6,18	
+595 (Мадагаскар)	19,7	19,5	51,8	6,3	2,7	0,0	2,85	
FLS 897	6,0	6,5	50,0	16,0	16,9	4,6	2,68	

Таблица 3. Химический элементный состав поверхности графитов						
Fredera	Содержани	Deerson voormus seure				
т рафит	С	0	Размер частиц, мкм			
ГЭ-1	99,4960	0,5040	160–500			
Falke 94100	99,0522	0,9478	140–720			
+592 (KHP)	99,4530	0,5470	460–720			
+595 (Мадагаскар)	99,5344	0,4656	550–930			
FLS 897	99,2955	0,7045	430–1140			
* Предел детектирования пр	ои энергии 5–20 кВ составляє	ет ~0,5 ат. %; ошибка изм	иерения концентрации ±2%.			

#### Таблица 4. Химический элементный состав примесей в графитах

Enadyra	Содержание*1, мас. %									
Трафит	С	0	Al	Si	Fe	К	Mg			
ГЭ-1	1,1412	29,5383	10,4220	21,2961	26,9033	4,6515	6,0276			
Falke 94100	36,9453	4,7260	15,3234	29,2570	13,7483	-	-			
+592 (KHP)	13,5177	13,1540	21,8483	26,0473	6,4394	17,7074	1,2920			
+595 (Мадагаскар)	4,3285	47,3572	21,4992	23,9640	2,6510	_	_			
FLS 897	15,9046	26,7644	12,5601	32,5771	_	1,7970	5,3232 <sup>*2</sup>			

\*1 Предел детектирования при энергии 5-20 кВ составляет ~0,5 ат. %; ошибка измерения концентрации ±2%.
\*2 Указано содержание CaO.



вероятности, это осадочные глинистые или глиногидрослюдистые минералы, привнесенные в графит с фильтрующимися водами.

Микроструктура графита +592 (см. рис. 1, в, з) по характеру распределения примесей, отражательной способности поверхности и морфологии поверхности чешуйки (ровные, бесступенчатые края, ровная гладкая поверхность) указывает на искусственное происхождение



**Рис. 1.** Микроструктура (*a*–*д*) и морфология поверхности (*e*–*к*) графитов: *a*, *e* — ГЭ-1; *б*, *ж* — Falke 94100; *e*, *з* — +592 (КНР); *e*, *u* — +595 (Мадагаскар); *д*, *к* — FLS 897

чешуек, полученных из более мелких частиц размерами 50–70 мкм. Примеси располагаются непосредственно в структуре чешуек.

Фазовый состав и параметры структуры графитов показаны на рис. 2 и приведены в табл. 5, из которых следует, что графит +592 отличается по структуре от остальных. Модификация 2H ( $\alpha$ -графит, гексагональный P63/mmc) является стабильной природной модификацией, в то время как 3R ( $\beta$ -графит, ромбоэдрический R(-3)m) — метастабильной и в природе в чистом виде не встречается, но может содержаться в природном графите в коли-

Материал	2ө, град	<i>d</i> , Å	FWHM <sup>*</sup> , град	hkl	Размер ОКР, Å	Фаза
ГЭ-1	26,5791	3,35098	0,195	0,0,2	437	Graphite-2H
	54,7067	1,67647	0,135	0,0,4		
Falke 94100	26,535	3,3565	0,177	0,0,2	480	Graphite-2H
	54,6459	1,67819	0,127	0,0,4		
Falke 9280	26,548	3,3548	0,164	0,0,2	521	Graphite-2H
	54,6575	1,67786	0,133	0,0,4		
+592 (KHP)	26,539	3,3559	0,235	0,0,3	363	Graphite-3R
	54,648	1,67812	0,213	0,0,6		
+595 (Мадагаскар)	26,567	3,3525	0,227	0,0,2	375	Graphite-2H
	54,6885	1,67698	0,163	0,0,4		
FLS 897	26,518	3,3586	0,122	0,0,2	700	Graphite-2H
	54,6521	1,67801	0,140	0,0,4		





честве до 20–30 %. Гексагональная структура является двухслойной, а ромбоэдрическая трехслойной. Высокотемпературная обработка графита превращает ромбоэдрическую структуру в гексагональную. Ромбоэдрическая структура получается при тонком помоле графита и при 1600–1800 К способна превращать-



**Рис. 2.** Ренгенограммы графитов: *a* — ГЭ-1; *б* — Falke 94100; *в* — +592 (КНР); *г* — +595 (Мадагаскар); *д* — FLS 897

ся в гексагональную, в то время как природная форма ромбоэдрического графита требует температуры нагрева около 3300 К [10].

Наиболее совершенную кристаллическую структуру из исследуемых имеет графит FLS 897 производства Норвегии (самую маленькую полуширину пиков — FWHM и самый большой размер первичных идеальных кристаллов — OKP). Затем по степени совершенности следуют бразильский графит (Falke 94100), тайгинский графит (ГЭ-1), графит производства Мадагаскара +595 и графит производства КНР +592.

#### СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

°С максимума теплового	- Суммарный тепловой	Скорость
максимума теплового	тепловой	корость *
эффекта	эффект, Дж/г	потери массы <sup>*</sup> , %/мин
902,2	6446	0,78
967,0	5452	0,57
822,3	5772	0,97
1022,3	5712	0,59
898,8	5900	0,62
	теплового эффекта 902,2 967,0 822,3 1022,3 898,8	теплового эффекта эффект, Дж/г 902,2 6446 967,0 5452 822,3 5772 1022,3 5712 898,8 5900



#### СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ИССЛЕДУЕМЫХ ГРАФИТОВ

Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 3 и приведен в табл. 6. В свойствах исследуемых графитов проявляется закономерность: чем выше суммарные потери массы (ниже зольность), тем выше температуры начала окисления (начала потерь массы и начала теплового эффекта). По этому при-



Рис. 3. Полный вид результатов дериватографического анализа графита при скорости нагрева 5 °С/мин: 1 — кривая потери массы (*TГ*); 2 — кривая тепловых эффектов (*ДСК*) для графита ГЭ-1 (*a*), Falke 94100 (*б*), +592 (*в*), +595 (*г*) и FLS 897 (*д*)

знаку можно составить ряд наиболее стойких к окислению графитов: +595 (Мадагаскар) → FLS 897 → Falke 94100 → ГЭ-1 Тайгинского месторождения → +592 (КНР). Суммарный тепловой эффект реакции окисления всех исследуемых графитов примерно одинаков — находится в интервале 5500–6500 кДж/г и, по-видимому, связан со структурой собственно графита и с количеством примесей в нем. Скорость потери массы наибольшая у графита +592 (0,97 °С/мин), наименьшая — у графита Falke 9280 (0,57 °С /мин).

#### ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных показывает, что при сравнительно высоком содержании углерода в графитах их физико-химические характеристики заметно различаются. Так, по размеру чешуек графиты Мадагаскара (+595) и КНР (+592) заметно выделяются среди исследуемых материалов (см. табл. 2). Известно [1], что чем крупнее чешуйки графита, тем более он устойчив к окислению. Температура начала окисления графита +595 самая высокая и составляет 913,1 °С (см. табл. 6). В этом отношении четко прослеживается взаимосвязь: чем больше тонких фракций, тем больше золы образуется при окислении графита (см. табл. 2). По всей вероятности, в тонких фракциях при измельчении горной породы сосредотачиваются примеси. Так, в графитах ГЭ-1 и +592 суммарное содержание фракций -0,25 мм составляет соответственно 75,1 и 23,3%, которым соответствует содержание золы 8,32 и 6,16 %. Графит +595, по данным табл. 2, не содержит фракций -0,15 мм. Таким образом, ограниченное содержание таких фракций способствует уменьшению образующейся золы при окислении графитов и снижению температуры начала окисления. У графитов ГЭ-1 и +592 температура начала окисления самая низкая и составляет соответственно 707,5 и 708,4 °С (см. табл. 6). С другой стороны, наличие примесей, затрудняющих процесс окисления графита, вызывает повышенный расход энергии. Суммарный тепловой эффект двух последних графитов составляет 6446 и 5772 Дж/г.

#### Библиографический список

1. *Кащеев, И. Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

2. Аксельрод, Л. М. Развитие производства огнеупоров в мире, России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.

3. *Аксельрод, Л. М.* Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. *Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.

4. *Смирнов, А. Н.* Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://steellab.com.ua/ news/2014/01/01.php. Дата доступа 26.06.2014 г.

5. **Baaske**, **A.** Refractory Raw Materials — Developments, Trands, Availability / A. Baaske, R. Dubers, J. Fandrich [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 27–34.

6. **Соловушкова, Г. Э.** Состояние дел и тенденции развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров, применяемых в черной металлургии / *Г. Э. Соловушкова* // Огнеупоры. — 1991. — № 4. — С. 35–40.

Состояние поверхности и присутствие на ней посторонних включений имеет важное значение для службы огнеупорных изделий, содержащих в своем составе графит. Химический анализ поверхности графитов показывает содержание на ней и между чешуйками алюмосиликатных материалов (линии Al и Si). Соотношение концентраций элементов Al и Si (по интенсивности) у графитов Falke 94100, +592, +595 одинаковое (Al : Si ≈ 1 : 1), в то время как у графитов ГЭ-1 и FLS 897 интенсивность линий Si намного выше, чем линий Al. Как правило, элементам Al и Si сопутствуют в небольшом количестве элементы Na и K, которые, вероятно, входят в состав алюмосиликатных примесей.

Результаты рентгеноструктурного анализа графитов (см. табл. 5) показывают, что исследуемые графиты представлены двумя структурными разновидностями: гексагональным (модификация 2H) и ромбоэдрическим (модификация 3R), которые различаются способом упаковки слоев графита. Наиболее совершенную кристаллическую решетку имеет графит FLS 897, спектр которого демонстрирует наименьшую полуширину рентгеновских линий (FWHM) и наибольший размер первичных кристаллов (ОКР), что видно из табл. 5. По окисляемости графиты располагаются в ряд: +595  $\rightarrow$  FLS 897  $\rightarrow$  Falke 94100  $\rightarrow$  ГЭ-1  $\rightarrow$  $\rightarrow +592.$ 

7. Мировой рынок графита [Электронный ресурс] : Дальграфит 2015 г. URL: http://dalgraphite.com/ru/ graphite-market, свободный. — Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.

8. **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,  $\mathbb{N} \ge 2$ . -P. 144-150.

9. Рентгенография в физическом металловедении ; под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. издво лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.

10. **Шумпов, С. В.** Физика углеродистых материалов / С. В. Шумпов. — М. : Металлургия, 1972. — 256 с. ■

> Получено 14.08.15 © И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев, 2015 г.



# НОВАЯ ФИЛОСОФИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Россия, 623530, Свердловская обл., г. Богданович, ул. Гагарина, 2 тел./факс: (34376) 4-77-45, 4-72-14, 2-26-73 тел.: (34376) 2-21-07, 2-14-60 e-mail: general@ogneupory.ru

**PEKJIAMA** 

www.ogneupory.ru



Д. В. Пономарёв, зам. технического директора по развитию технологий (🖂)

Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.1.001.8

## ПРОИЗВОДСТВО КОРУНДОГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПРЕССОВАНИЯ В БОГДАНОВИЧСКОМ ОАО «ОГНЕУПОРЫ»

Представлен ассортимент современной огнеупорной продукции, выпускаемой в Богдановичском OAO «Огнеупоры». Описаны технологические приемы, позволяющие повысить качество корундографитовых изделий (совершенствование изостатического прессования, подбор высокостойких составов, внедрение всестороннего контроля начиная от исходного материала и кончая выпускаемой продукцией).

**Ключевые слова:** Богдановичское ОАО «Огнеупоры», корундографитовые изделия, гидростат, стопор-моноблок, контроль за потоком металла.

вводом в действие высокопроизводительных машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и получением высококачественных марок стали возникла необходимость создания новых видов огнеупорных изделий сложной конфигурации для защиты струи металла от вторичного окисления; в основном это тела вращения с большим отношением длины к диаметру. Такие изделия, находясь при службе в контакте с расплавленной сталью и шлаком, работают в тяжелых условиях, поэтому они должны обладать высокими термомеханическими и химическими свойствами (значительной прочностью в холодном и горячем состоянии, чрезвычайно высокими термостойкостью и коррозионной устойчивостью к воздействию стали и шлака). Наиболее качественное формование таких изделий обеспечивается методом изостатического прессования.

В 1976 г. на Богдановичском огнеупорном заводе был установлен гидростат, разработанный и изготовленный ВНИИметмашем. Гидростат снабжен двумя попеременно работающими контейнерами диаметром 400 мм и рассчитан на максимальное давление 2000 кг/см<sup>2</sup>. В 1984 г. на участке корундографитовых изделий установили один, а в 1988 г. — второй гидростаты производства ЧССР (Чехословакия) типа CZS 2/0620-А с диаметром контейнеров 630 мм. Это позволило в 1,5–2,0 раза увеличить производительность одного гидростата CZS 2/0620-А в сравнении с гидростатом ВНИИметмаша за счет исполь-



зования в цикле прессования не одной прессформы, а кассеты с 3–4 пресс-формами. Оба чехословацких гидростата работают по принципу «свободных пресс-форм», т. е. пресс-формы извлекаются из контейнеров после каждого цикла прессования. До 1998 г. схема производства корундографитовых изделий на Богдановичском огнеупорном заводе имела ряд существенных недостатков, которые приводили к выходу повышенного брака при прессовании, к нестабильности свойств изделий и, как следствие этого, нестабильной стойкости при службе у потребителя. Средняя стойкость стопоровмоноблоков составляла 3–4 плавки.

До 1993 г. завод производил корундографитовые стопоры-моноблоки одного типоразмера длиной 1150 мм со штыревым креплением, конусной головкой. В дальнейшем, исходя из потребностей заказчика, количество типоразмеров изделий увеличилось. С 1996 г. изготавливали стопоры-моноблоки длиной 1500 мм, стаканы-дозаторы и погружаемые стаканы. В настоящее время Богдановичское ОАО «Огнеупоры» на участке гидростатического прессования выпускает:

– стопоры-моноблоки высотой до 1500 мм;

 стаканы-дозаторы, в том числе с подводом аргона;

- погружаемые стаканы;
- трубы защиты струи металла;
- стаканы-коллекторы;

 корундовые и корундошпинельные тигли для плавки в вакуумной индукционной печи;

- шамотнографитовые стаканы;
- периклазовые тигли;

 трубы для фильтрации жидкостей ФК-1,5 (при фильтрации ТИБА обеспечивает улавливание частиц размерами до 10 мкм). Для выявления дефектов в выпускаемых изделиях были освоены современные методы их контроля:

 ультразвуковой метод для контроля стопоров-моноблоков. С 1996 до 1998 г. проводили 100 %-ный ультразвуковой контроль корундографитовых изделий;

 контроль по выявлению микротрещин на специальной установке. С 1998 г. — 100 %-ный контроль стопоров-моноблоков;

 рентгеноскопический контроль. Начиная с 2015 г. — 100 %-ный контроль изделий, изготавливаемых методом гидростатического прессования.

Для повышения качества изделий на предприятии осуществляется контроль исходных материалов и каждого передела технологического процесса изготовления графитсодержащих изделий. Кроме того, в 2015 г. введен в действие вертикальный станок для механической обработки изделий.

Основная функция стопора-моноблока состоит в том, что он позволяет осуществлять точный контроль над потоком металла из промежуточного ковша в кристаллизатор. Этот контроль обеспечивается положением, занимаемым головной частью стопора в зоне его установки в стакане-дозаторе. Для удовлетворения различных требований, связанных с потоком стали, предприятие изготавливает различные геометрические формы головной части стопора по желанию заказчика (конусную, сферическую, овальную и др.). Однако правильный выбор геометрии головной части стопора сам по себе недостаточен для того, чтобы гарантировать точный контроль над потоком металла в кристаллизатор.

Ухудшение контроля над потоком металла может также возникнуть из-за механического (эрозия) и химического износа (коррозия) головной части стопора. Чтобы осуществлять качественный контроль эрозии и коррозии головной части стопора-моноблока и обеспечивать стабильную эксплуатацию изделия в МНЛЗ, в Инженерном центре предприятия проводятся разработки и поиск высокостойких составов на основе различных комбинаций из корунда и графита, периклаза и графита, шпинели и графита с применением различных добавок и покрытий. Эти составы имеют более высокий ТКЛР. чем обычные составы. Для зон с увеличенной нагрузкой предприятие выпускает ZrO<sub>2</sub>-содержащие стопоры-моноблоки.

В настоящее время в зависимости от условий службы и требований к огнеупорам изготовление изделий осуществляем с использованием керамической, органической и углеродистой (искусственно синтезированной смолы) связок. Внедрение углеродистой связки (в 2013 г.) на основе искусственно синтезированных смол позволило более широко использовать композиционные материалы при построении углеродистых каркасов. Изделия из таких материалов имеют высокие механические свойства в холодном и горячем состоянии, повышенные термостойкость и коррозионную стойкость.

Получено 21.09.15 © Д. В. Пономарёв, 2015 г.



Д. т. н. С. Я. Давыдов (⊠)<sup>1</sup>, д. х. н. Р. А. Апакашев<sup>1</sup>, д. т. н. В. С. Кийко<sup>2</sup>, к. т. н. В. Н. Корюков<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия
- <sup>2</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 622:686:622.355.1

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СХЕМЫ ПНЕВМОТРАНСПОРТА ИЗВЕСТКОВОЙ ПЫЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОЧАСТИЦЫ, В ОАО «СЕРОВСКИЙ ЗАВОД ФЕРРОСПЛАВОВ»

Дано описание схемы пневмотранспорта известковой пыли, содержащей наночастицы, на Серовском заводе ферросплавов. Представлена морфология частиц высокообожженной извести, содержащей наночастицы. Указаны рекомендации по обеспечению стабильной работы системы пневмотранспорта и дополнительному измельчению известковой пыли.

**Ключевые слова:** пневмотранспорт, известковая пыль, наночастицы, электрофильтры, пылепроводы, струйный насос.

производство извести для собственных нужд Серовского завода ферросплавов началось с 1962 г. в цехе обжига известняка проектной мощностью 210 тыс. т в год [1]. В настоящее время высокообожженная известь производится на трех вращающихся обжиговых печах для собственного производства завода и используется при производстве рафинированного феррохрома.

Для замены изношенного оборудования по улавливанию пыли высокообожженной извести в 2014 г. была обследована работа всей схемы газового тракта вращающихся печей Серовского завода ферросплавов. По данным ОАО «Галоген» от 28.04.2004 г., известковая пыль содержит не менее 60% СаО, а также MgO и кристаллический SiO<sub>2</sub> от 2 до 10%. В соответствии с ТУ 14-140-30-04 известковая пыль может быть использована в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, в строительстве для приготовления растворов, в горнорудной промышленности в качестве профилактического средства против смерзания материалов и в других отраслях. По данным замеров цеха обжига извести от 24.03.2014 г., пыль после электрофильтров ЦН-15 содержит 0,043 г/м<sup>3</sup> СаО и его карбоната. Фактический выброс вредных веществ не превышает 1,568 г/с. В настоящее время такая пыль используется частично. Ее физико-химические и техноло-



гические свойства исследованы недостаточно. В этом плане исследования различных свойств такой пыли являются особенно актуальными.

Авторами настоящей статьи был исследован химический состав известковой пыли с







Рис. 2. Микрофотографии известковой пыли при различном увеличении

помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6390LA, оборудованного приставкой для рентгеновского микроанализа. На рис. 1 показаны типичные результаты микроанализа элементного состава пыли. Результаты, воспроизводимые при произвольном выборе области микроанализа, отражают состав известковой пыли в целом. По данным рентгеновского микроанализа массовая доля основных компонентов исследованной пыли — кальция и кислорода составляет 70,03 и 27,45 % соответственно. В качестве примесных элементов присутствуют магний, кремний и сера. При этом общее количество примесей не превышает 3 %.

На рис. 2 показана морфология частиц пыли высокообожженной извести. Изображения получены на растровом электронном микроскопе «ZeissSigma VP» при ускоряющем напряжении ЗкВ с регистрацией на детекторе вторичных электронов, встроенном в колонну микроскопа (In-lensdetector). Для предотвращения заряда поверхности порошкообразный образец наносили на проводящий углеродный скотч и с применением аппарата «Quorum Q150T ES» методом магнетронного распыления на его поверхность напыляли тонкий слой золота толщиной 5 нм. Из рис. 2 видно, что основной размер частиц пыли варьируется в пределах 50-300 нм. Частицы не имеют естественной огранки, при этом преобладает овальная форма без острых углов и граней. Важно, что отдельные частицы консолидированы в плотные конгломераты, не разрушающиеся при транспортировании пыли. По результатам проведенных электронно-микроскопических исследований размер конгломератов, состоящих из большого количества мелких микрокристаллов, колеблется в широких пределах. Линейный размер наиболее крупных образований достигает 25-30 мкм. Пыль такой крупности представляет собой аэрозоль, для нее характерны слеживаемость и ограниченная подвижность частиц, что создает проблемы, связанные с улавливанием и выгрузкой из бункеров, дозированием и транспортированием. Пыль этого класса не имеет стабильного угла естественного откоса и плохо поддается псевдоожижению. Однако при повышенных температурах (100–150 °C) транспортабельность этой пыли улучшается [2-7].

На процессы транспортировки и складской переработки насыпных грузов (материалов) влияют их характерные свойства: размер частиц, плотность, насыпная плотность, коэффициент внутреннего трения, коэффициенты трения о твердые несущие поверхности, угол естественного откоса, влажность, подвижность и связность частиц, слеживаемость, абразивность, форма частиц. Известные вакуумные системы могут применяться для пневмотранспорта различных материалов на расстояние до 100 м с концентрацией пыли до 40 кг/кг и температурой до 300 °C. Производительность вакуумных систем может достигать 50 м<sup>3</sup>/ч. Преимущества вакуумной системы — малые габариты приемных устройств и простота обслуживания, недостатки — большие удельные расходы электроэнергии и потери тепловой



**Рис. 3.** Общий вид парового эжектора: 1 — воздух из циклонов; 2 — направляющий конфузор; 3 — корпус смесительной камеры; 4 — выходной конфузор; 5 сопла; 6 — патрубок для слива конденсата



Рис. 4. Струйный насос с интенсифицирующей камерой: 1 — загрузочный патрубок; 2 — обратный клапан; 3 — интенсифицирующая камера; 4 — криволинейный лоток; 5 — смесительная камера; 6 — диффузор; 7 — сопло; 8 — аэроднище; 9 — аэрирующее устройство; 10 — манометр

энергии при работе паровых эжекторов, имеющих обычно невысокую эффективность. В зависимости от размеров частиц и плотности перемещаемого материала применяют скорость воздуха от 8 до 35 м/с [2–7].

Для своевременного удаления пыли из зон ее скопления (пылевые камеры, бункера циклонов подогревателя, бункера циклонов 1-й ступени очистки дымовых газов, бункера электрофильтров) используется система вакуумного пневмотранспорта, включающая следующее оборудование: регулирующие насадки в зонах скопления пыли для подачи вместе с воздухом в пылепровод; пылепроводы с установленной на них запорной арматурой; две осадительные камеры; циклоны ЦН-15-600 по 2 единицы на каждой осадительной камере; трубопроводы воздуха, очищенного через циклоны, с запорной арматурой; три паровых 6-сопловых эжектора (рис. 3) для создания разрежения в системе за счет эжекции пара с температурой 200–220 °С с расчетной производительностью 1000 кг/ч. В результате перемещения абразивной известковой пыли с температурой 100–150 °С образовывались многочисленные сквозные отверстия в электрофильтрах и бункерах, через которые происходили подсосы атмосферного воздуха. Наблюдались частые сбои в работе всей системы пневмотранспорта при налипании материала на стенки трубопровода, особенно в коленах и поворотах. Работа всей системы не обеспечивает заданные технические параметры производственных процессов.

Для конкретных заводских условий работы Серовского завода ферросплавов предлагается использовать струйные насосы с интенсифицирующей камерой CH-2 ООО «Строительные машины» (рис. 4). Параметры струйного насоса представлены в таблице [5, 7]. Струйные насосы [7–9] имеют простую конструкцию, небольшие габариты, обеспечивают непрерывную подачу материала. В струйных насосах отсутствуют трущиеся и вращающиеся элементы, насосы имеют высокую износостойкость и надежность в работе. Однако у них сравнительно невысокий коэффициент полезного действия, поэтому повышение производительности аппарата зависит от правильно выбранных конструктивных и технологических параметров.

При превышении аэродинамического сопротивления транспортного трубопровода сопротивления слоя материала, находящегося в бункере, могут происходить прорывы сжатого воздуха из струйного насоса в бункер, что ухудшает условия поступления материала в насос, увеличивает расход сжатого воздуха и уменьшает дальность подачи материала. Для устранения прорыва воздуха в струйном насосе используется обратный клапан или роторный питатель. Обратный клапан струйного насоса перекрывает загрузочное отверстие, как только давление в интенсифицирующей камере превышает 0,05 МПа, и вновь начинает работать в колебательном режиме, как только давление опускается ниже 0,05 МПа. В процессе наладки намеренно забивали транспортный трубопровод. Не прекращая подачи материала из силоса, прекращали в течение 55 с подачу воздуха к соплу струйного насоса, вследствие чего в трубопроводе образовывалась пробка материала. Сразу после возобновления подачи воздуха в сопло давление в камере возрастало до 0,15 МПа, а обратный клапан перекрывал отверстие загрузочного патрубка на время бо-

14					
Характеристика	CTD	ИНЫХ	HACOCOR	nashhix	произволителеи
Ларактеристика	CIPS	MIDIA	Hacocob	PUSIIDIA	производителен

Показатели	ООО «Строительные машины»	Волгоградское отделение института «Гидропроект»	
Производительность, т/ч:		-	
техническая	25	40	
средняя	16,5	-	
Дальность подачи (приведенная), м	150	150	
Высота подачи, м	25	30	
Диаметр транспортного трубопровода, мм	150	150	
Давление сжатого воздуха, подводимого к насосу, МПа	0,2–0,4	0,3–0,4	
Расход сжатого воздуха:			
м <sup>3</sup> /мин	10	20	
M <sup>3</sup> /T	24	30	
Масса, кг	212	450	
Габаритные размеры, мм	$2255 \times 565 \times 925$	_	

лее 100 с, прекращая тем самым возможность прорыва воздуха в силос.

Опыт по конструированию и эксплуатации эжекторов для струйных мельниц и насосов показал, что производительность (тяга) эжектора и его энергетические показатели во многом определяются формой сопла и режимом его работы. Наличие диффузора увеличивает КПД установки в 1,7 раза. Струйный насос ООО «Строительные машины» снабжен лотком криволинейной формы, который позволяет равномерно распределять материал по периметру поперечного сечения воздушной струи, увеличивая тем самым непосредственный контакт подаваемого порошкового материала со струей сжатого воздуха, и подавать материал в направлении, близком к направлению струи транспортирующего воздуха. Струйные насосы, поставляемые с завода-изготовителя, имеют произвольную установку сопла. Площадь сечения в узкой части рассчитана для подачи материала на 150 м. Поэтому при получении насоса необходимо в зависимости от конкретной трассы определять требуемый диаметр сопла (в узкой его части на выходе) и изготовлять насадку сопла с расчетными размерами выходного отверстия. Кроме того, необходимо устанавливать сопло в оптимальное положение для данной трассы транспортировки.

Для наибольшей производительности эжектора применяют сверхзвуковые сопла, имеющие конфузор (сужение) до критического сечения в дозвуковой части сопла и конический диффузор (расширение) в сверхзвуковой части сопла. Сопла струйных насосов завода-изготовителя имеют высокие потери энергии на преодоление трения в канале и низкий коэффициент эжекции. Замена этих сопел на конструкцию, рекомендуемую в публикациях [5, 8], позволит добиться стабильной производительности, не зависящей от высоты слоя материала в бункере.

Представляется целесообразным заменить бельтинговую (фильтровальную) ткань аэропниша металлической беспровальной сеткой СД 200-08Х18Н10 по ГОСТ 3187-76, выпускаемой Магнитогорским метизным заводом (сетка саржевого переплетения двухсторонняя, предназначена для фильтрования, обезвоживания, сушки). Аэроднище состоит из двух перфорированных пластин 1 и 2 (рис. 5), между которыми установлена беспровальная фильтровальная сетка 3. Верхняя пластина 1 имеет живое сечение 4-5%, нижняя пластина 2 около 20%. Расход воздуха через перфорированное днище для пылевидного материала следует поддерживать соответствующим скорости потока на полное сечение днища — не более 0,05 м/с. Следует отметить, что полная оптимизация работы насоса, уточнение типоразмеров сопла и транспортного воздуховода возможны только при контролировании расхода воздуха как основного (через сопло), так и аэрационного. Для этого необходимо установить на подводящих воздуховодах расходомерные устройства и приборы — диафрагмы, манометры.

Струйные насосы с диаметром транспортного трубопровода до 150 мм рассчитываются по известной методике [5, 7]. Расход V<sub>c1</sub>,



**Рис. 5.** Схема аэрационного элемента: 1 — верхняя пластина; 2 — нижняя пластина; 3 — фильтровальная сетка

кг/мин, эжектирующего сжатого воздуха, идущего на транспортирование материала:

$$V_{c1} = Q_c/(60\mu),$$

где  $Q_c$  — производительность установки, т/ч;  $\mu$  — коэффициент массовой концентрации цемента в воздухе, принимаемый в зависимости от приведенной дальности транспортирования  $L_{np}$ .

Значения µ в зависимости от L<sub>пр</sub> при высоте столба аэрированного цемента в силосе, равной 7–8 м, приведены ниже:

<i>L</i> <sub>пр</sub> , м	60	70	80	90	100
μ, кг/кг	36	33	30	27	25
<i>L</i> <sub>пр</sub> , м	110	120	130	140	150
μ, кг/кг	24	23,5	23	22,5	22

Расход сжатого воздуха V<sub>c2</sub>, кг/мин, необходимого для аэрации материала в насосе:

#### $V_{c2}=2F_{\pi},$

где  $F_{\pi}$  — площадь пористой перегородки аэроднища, м<sup>2</sup>;  $F_{\pi}$  можно найти по табличным данным [6] или по конструктивным соображениям.

Общий расход сжатого воздуха V, м<sup>3</sup>/мин:

$$V = Q_{\rm c}/(60\mu) + 2F_{\rm m}.$$

Диаметр *D*<sub>с.к</sub> смесительной камеры, мм:

 $D_{\rm c.\kappa} = (0, 60 \div 0, 75) D_{\rm TP},$ 

где  $D_{ au p}$  — диаметр транспортного трубопровода, мм.

Длина смесительной камеры *l*<sub>с.к</sub>, мм:

 $l_{\rm c.k} = 4,5 D_{\rm c.k}.$ 

Длина диффузора *l*<sub>д</sub>, мм:

 $l_{\pi} = (D_{\tau p} - D_{c.\kappa})/(2tg\alpha_{\pi}/2),$ 

где  $\alpha_{\pi}$  — угол раскрытия диффузора; обычно принимают  $\alpha_{\pi} = 6 \div 10^\circ$ .



Рис. 6. Схема струйного измельчения с одноступенчатым (*a*) и двухступенчатым (б) эжекторами: 1 — подача сжатого воздуха; 2 — эжектор мельницы; 3 — питающий бункер материала; 4 — разгонная трубка; 5 — патрубок классификатора; 6 — помольная камера; 7 сменная преграда; 8 — вторая ступень эжектора

Расстояние от сопла до смесительной камеры  $l_{\rm c.c.}$  мм:

$$l_{\rm c.c} = (3, 6 \div 4, 0) D_{\rm c.k}.$$

Площадь сечения сопла в узкой его части на выходе  $F_{\rm c}$ , мм²:

$$F_{\rm c}=0,025V_{\rm c1}\sqrt{RT}/P_{\rm B},$$

где R — газовая постоянная для воздуха,  $R = 287 \ \mbox{Дж/(кг \cdot K)}; T$  — температура сжатого воздуха перед соплом, K;  $P_{\rm B}$  — абсолютное давление сжатого воздуха перед соплом, МПа. Площадь сечения сопла в узкой его части на выходе, диаметр сопла в зависимости от давления и расхода сжатого воздуха можно найти по табличным данным [7].

В процессе проектирования вертикальные и криволинейные участки следует располагать ближе к концу материалопровода, т. е. на участках с повышенными скоростями, обеспечивающими более равномерную транспортировку смеси, и с меньшим для всей транспортной линии давлением. В начале трубопровода необходимо иметь горизонтальный участок по возможности большей длины для обеспечения разгона материала. При этом по невыгодности затрат энергии колена располагаются в следующем порядке: изменяющие направление движения потока с вертикального на горизонтальное; в горизонтальной плоскости; с горизонтального на вертикальное.

Для дополнительного измельчения порошков более эффективны и производительны струйные мельницы. Они обеспечивают тонкое измельчение порошков струями сжатого газа (воздуха, азота и т. д.) или перегретого пара, поступающими в рабочую камеру из сопла или из сопел со сверхзвуковой скоростью. Струйные мельницы ударного действия предполагают направление струи воздуха с частицами на преграду, например на диск из твердого сплава. В случае струйного измельчения с одноступенчатым и двухступенчатым эжекторами 2 частицы пыли разгоняются потоком сжатого воздуха и дробятся в результате удара о сменную преграду 7 (рис. 6).

В случае струйного измельчения встречными потоками сжатого воздуха внутри помольной камеры измельчаемые частицы участвуют в вихревом движении, испытывают многократные соударения. Пыль подается во встречно расположенные на одной оси сопла (эжекторы, см. рис. 3), к которым подводится сжатый газ под давлением. Через разгонные трубки частицы материала со скоростью в пределах 550 м/с летят навстречу друг другу и после соударения разрушаются. Измельченный материал подается в классификатор, откуда крупный продукт вновь поступает в эжекторы. Для предотвращения окисления в рабочих объемах струйной мельницы может создаваться инертная атмосфера. Современные струйные мельницы обеспечивают тонину помола от 0,7 до 100 мкм, что примерно соответствует среднему размеру частиц от 200 нм до 50 мкм. Диапазоны производительности составляют от единиц килограммов до нескольких тонн в час. Отличительными чертами струйных мельниц являются большой срок службы, возможность получения продукта высокой чистоты, обладающего большой удельной поверхностью.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что основной размер частиц пыли варьируется в пределах 50-

#### Библиографический список

1. Металлургические заводы Урала XVII-XX вв. : энциклопедия. — Екатеринбург : Академкнига, 2001. — 536 с.

2. **Давыдов, С. Я.** Особенности транспорта мелкодисперсных материалов / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. В. Катаев // Новые огнеупоры. — 2002. — № 3. — С. 59, 60.

3. **Давыдов, С. Я.** Утилизация пыли печей кальцинации глинозема, содержащей наночастицы / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. Н. Корюков // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 10–13.

**Davydov, S. Ya.** Utilization of Alumina Calcining Furnace Dust Containing Nanoparticles / *S. Ya. Davydov, R. A. Apakashev, V. N. Korukov //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 291–294.

4. Выбор оборудования для перемещения и складирования глиноземной пыли и разработка технологии ее утилизации : отчет о НИР / ООИ «ВЕРА» – ОАО «БАЗ-СУАЛ» ; рук. работы С. Я. Давыдов. — Екатеринбург, 2000. — 154 с.

5. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.

6. **Давыдов, С. Я.** Особенности транспортабельности мелкодисперсных материалов / С. Я. Давыдов, А. В. Катаев, Г. Э. Вебер // Технологическое оборудо300 нм. Частицы не имеют естественной огранки, при этом преобладает овальная форма без острых углов и граней. Отдельные частицы консолидированы в плотные конгломераты, не разрушающиеся при транспортировании пыли. Линейный размер наиболее крупных образований достигает 25-30 мкм. Представлены результаты обследования схемы улавливания и пневмотранспорта известковой пыли на Серовском заводе ферросплавов. Даны рекомендации по обеспечению стабильной производительности струйного насоса и дополнительному измельчению известковой пыли. Использование рекомендаций позволит уменьшить потери при транспортировании известковой пыли с увеличением ее выхода, а также получить дополнительную продукцию.

вание для горной и нефтегазовой промышленности: сборник докладов международной научно-технической конференции. Чтения памяти В. Р. Кубачека. — Екатеринбург : Уральская государственная горно-геологическая академия, 2002. — С. 99–110.

7. **Малевич, И. П.** Транспортировка и складирование порошкообразных строительных материалов / И. П. Малевич, В. С. Серяков, А. В. Мишин. — М. : Стройиздат, 1984. — 184 с.

8. **Давыдов, С. Я.** Проблемы использования пневмовинтовых насосов для перемещения насыпных грузов / С. Я. Давыдов, Н. П. Косарев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 139–144.

**Davydov, S. Ya.** Problems with the Use of Pneumatic Screw Pumps to Transport Bulk Cargo / S. Ya. Davydov, N. P. Kosarev, N. G. Valiev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2013. -Vol. 54,  $N \ge 2. -$ P. 100–105.

9. Пат. 2527635 РФ. Устройство пневмотранспорта сыпучих материалов / Давыдов С. Я., Косарев Н. П., Валиев Н. Г., Симисинов Д. И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет». — № 2013115808; заявл. 08.04.2013; опубл. 10.07.2014.

> Получено 27.01.15 © С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. С. Кийко, В. Н. Корюков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



07a09June2016 São Paulo Expo | São Paulo - SP - Brasil Ehbibition: 11 a.m às 8 p.m | Congress: 9 a.m to 6 p.m

# EXPO ALUMINÍO 2016 — международная выставка по алюминию

7-9 июня 2016 г.

г. Сан-Паулу, Бразилия

www.expoaluminio.com.br

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

УДК 66.041.55.043.1.001.24

# РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ФУТЕРОВКИ ДЛЯ ЗОНЫ ОБЖИГА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕЧИ

Рассмотрены граничные условия и методика расчета параметров теплопередачи через футеровку туннельной печи. Разработана энергоэффективная структура футеровки свода и стен печи, а также пода вагонетки. Установлено, что совершенствование структуры печных ограждений обеспечивает повышение энергоэффективности технологического процесса и создает условия для улучшения качества термообработки полупродукта-сырца. Определены параметры потерь теплоты и наружной температуры кладки, при которых перепад температуры от оси туннеля к стенам, своду и поду вагонетки не превышает 17, 25 и 43 °C соответственно.

**Ключевые слова:** туннельная печь, футеровка, огнеупор, теплоизоляция, термическое сопротивление, тепловой поток.

уннельные печи непрерывного действия являются основными теплотехническими агрегатами в производстве изделий, технологический процесс изготовления которых предусматривает термообработку полупродукта-сырца. Наряду с традиционными требованиями к теплотехнологическому оборудованию, предусматривающими длительный срок службы и низкий расход тепловой энергии, для туннельных печей принципиальное значение имеет однородность поля температур в поперечном сечении рабочего пространства. Эти требования к конструкции туннельных печей являются взаимосвязанными и взаимообусловленными. Их выполнение предусматривает применение энергоэффективных печных ограждений, и прежде всего в зоне обжига изделий. При этом наиболее сложной представляется футеровка печей, предназначенных для обжига периклазовых и высокоглиноземистых огнеупоров, для которых максимальная температура газовой среды составляет 1600-1750 °C, а перепад температуры по ширине и высоте туннеля достигает 170-180 °С [1].

Отличительной особенностью туннельных печей непрерывного действия является стабильность температурного режима технологического процесса, автоматическое управление которым ведется по температуре газовой среды в рабочем пространстве. В этой связи представляется обоснованным при расчете структуры футеровки использовать уравнение стационарной теплопроводности через много-



слойную плоскую стенку при постановке граничных условий III рода [2]:

$$q = \frac{t_{\rm r} - t_{\rm okp}}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n R_i + \frac{1}{\alpha_2}},$$
(1)

где q — удельный тепловой поток в окружающую среду, Вт/(м<sup>2</sup> · K);  $t_{\Gamma}$  и  $t_{\text{окр}}$  — температура в туннеле печи и окружающей среды соответственно, °С (принимаем  $t_{\Gamma} = 1700$  °С и  $t_{\text{окр}} = 40$  °С);  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициент теплоотдачи от внутренней и внешней поверхности стенки соответственно, Вт/(м<sup>2</sup> · K) (принимаем  $\alpha_1 = 30$  Вт/(м<sup>2</sup> · K));  $R_i$  — коэффициент термического сопротивления *i*-го слоя стенки, м<sup>2</sup> · K/Вт;  $R_i = \delta_i/\lambda_i$ , при этом  $R_{\kappa n} = \sum_{i=1}^n R_i$  — суммарное

термическое сопротивление многослойной стенки; δ<sub>i</sub> — толщина *i*-го слоя стенки, м; λ<sub>i</sub> — теплопроводность материала *i*-го слоя стенки, Вт/(м·K); *n* — число слоев материала в стенке.

Для условий естественной конвекции  $\alpha_2$  определяется выражением

$$\begin{split} \alpha_2 &= k_{\rm fl} \sqrt[4]{t_{\rm Hap} - t_{\rm okp}} + \frac{C_0 \varepsilon_{\rm fl}}{t_{\rm Hap} - t_{\rm okp}} \times \\ \times \Bigg[ \left( \frac{t_{\rm Hap} + 273}{100} \right)^4 - \left( \frac{t_{\rm okp} + 273}{100} \right)^4 \Bigg], \end{split}$$

где  $k_{\pi}$  — коэффициент, учитывающий положение поверхности и направление теплоотдачи в пространстве, для стен, свода и пода  $k_{\pi}$  равен 2,4, 3,3 и 1,6 соответственно;  $t_{\text{нар}}$  — температура внешней поверхности стенки, °C;  $C_0$  — коэффициент излучения абсолютно черного тела,  $C_0 = 5,67$  Вт/(м<sup>2</sup> · K<sup>4</sup>);  $\varepsilon_{\pi}$  — степень черноты внешней поверхности стенки,  $\varepsilon_{\pi} = 0,8$ .

		,	17 11	
Марка изделия	Содержание, мас. %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура применения, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Кирпич:				
DURITAL RK 10 <sup>*1</sup>	MgO 86	3,33	> 1700	$4,2-2,14\cdot 10^{-3}t + 0,67\cdot 10^{-6}t^2$
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10			
ПХП-2	MgO 86	_	1640	$3,67 - 0,93 \cdot 10^{-3}t$
*1	$Cr_2O_3 9 - 15$			
Блок SUPRAL E 75 <sup>~1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 76	2,54	> 1700	1,5
Кирпич:				
МЛС-62 (ГОСТ 24704)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 62	-	1450	$1,787 - 0,52 \cdot 10^{-3}t + 0,22 \cdot 10^{-6}t^2$
ША	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30	2,1	1300	$0,7 + 0,64 \cdot 10^{-3}t$
ISOM 32 <sup>*3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80	1,30	1730	$0,418 + 0,14 \cdot 10^{-3}t$
MD-1650*2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 73	1,00	1650	$0,384 + 0,07 \cdot 10^{-3}t$
MD-1450*2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 52	0,80	1430	$0,23 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
MD-1300 <sup>*2</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 37	0,60	1260	$0,1 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
LEGRAL 40/2 <sup>*1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 37	1,10	1400	$0,325 + 0,225 \cdot 10^{-3}t$
КЛ-1,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90	1,10	1550	0,55
ШЛ-0,9	-	0,90	1270	$0,29 + 0,23 \cdot 10^{-3}t$
Волокнистая плита:				
PROMAFORM <sup>®</sup> -1600 <sup>*4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 59	0,17	1600	$0,1 + 0,04 \cdot 10^{-3}t + 0,03 \cdot 10^{-6}t^2$
PROMAFORM <sup>®</sup> -1260 <sup>*4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 42	0,32	1260	$0,055 + 0,015 \cdot 10^{-3}t + 0,141 \cdot 10^{-6}t^2$
Рулонное волокно:				
ALSIFLEX <sup>®</sup> -1600 <sup>*4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72	0,13	1450	$0,11 - 0,21 \cdot 10^{-3}t + 0,34 \cdot 10^{-6}t^2$
ALSIFLEX <sup>®</sup> -1430 <sup>*4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28–32	0,13	1280	$0,056 - 0,003 \cdot 10^{-3}t + 0,215 \cdot 10^{-6}t^2$
ALSIFLEX <sup>®</sup> -1260 <sup>*4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 42-47	0,13	1110	$0,145 - 0,31 \cdot 10^{-3}t + 0,44 \cdot 10^{-6}t^2$
Волокнистая плита:				
BLOK 607-1100 <sup>*5</sup>	_	0,32	1100	$0,042 + 0,07 \cdot 10^{-3}t + 0,07 \cdot 10^{-6}t^2$
BLOK 607-800 <sup>*5</sup>	_	0,32	800	$0,077 - 0,09 \cdot 10^{-3}t + 0,25 \cdot 10^{-6}t^2$
Смесь LEGRIT 120-09 <sup>*1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 35			
	SiO <sub>2</sub> 37	1,00	1200	0,2
+1				

T.C 1	Maria and a second						
тарлина г	характеристика	излелии.	используе		Tenorke .	туннельнои	печи
таолица т.	Mapaniepherma	поделини	nenonboye	ribix b q y	repoblic		

\*1 Фирмы «RHI Glas GmbH», Германия.

\*2 Фирмы «Zibo Jiahui Refractory», Китай.

\*3 Фирмы «Linco Baxo industrie refrattari», Италия.

\*4 Фирмы «Promat GmbH», Германия.

<sup>\*5</sup> Фирмы «Морган Термал Керамикс Сухой Лог», Россия.

Перепад температуры в каждом слое кладки пропорционален термическому сопротивлению этого слоя. Поэтому температура между слоями *t<sub>i</sub>* определяется по формуле

$$t_i = t_{\mathsf{r}} - q \left( \frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^{n-1} R_i \right).$$

Учитывая температурную зависимость теплопроводности материала, задача определения тепловых потерь в окружающую среду решается методом последовательных приближений (методом итераций). Итерационный процесс прекращается, как только выполнено условие по заданной погрешности расчета ε<sub>погр</sub> ≤ 0,005 [2]:

 $\left|\frac{q_1-q_2}{q}\right| \leq \varepsilon_{\text{norp}},$ 

24

где *q* — плотность теплового потока, определенная по формуле (1), Вт/м<sup>2</sup>; *q*<sub>1</sub> — плотность

теплового потока на входе в стенку, Вт/м<sup>2</sup>,  $q_1 = \alpha_1(t_{\rm r} - t_{\rm BH}); q_2$  — плотность теплового потока от внешней поверхности стенки в окружающую среду, Вт/м<sup>2</sup>,  $q_2 = \alpha_2(t_{\rm hap} - t_{\rm okp}); t_{\rm BH}$  и  $t_{\rm hap}$  — определяемая расчетом температура внутренней и внешней поверхности многослойной стенки соответственно, °С ( $t_{\rm BH} = t_{\rm r} - q/\alpha_1$  и  $t_{\rm hap} = t_{\rm okp} + q/\alpha_2$ ). На первой итерации принимаем  $1/\alpha_2 = 0,05$ .

Для печных ограждений, не подвергаемых механической нагрузке при эксплуатации, выбор огнеупорных и теплоизоляционных изделий производится с учетом их химико-минерального состава, исключающего химическое взаимодействие контактирующих слоев кладки при нагревании, а также допустимой температуры применения. Для нагруженных элементов кладки учитывается механическая прочность изделий. У кирпича LEGRAL 40/2 (табл. 1) предел прочности при сжатии равен 10 МПа, что позволяет использовать эту марку изделий в качестве теплоизоляционного слоя в футеровке пода вагонетки.

При конструировании футеровки промышленных печей допустимая величина потерь задается плотностью теплового потока q или предельной температурой внешней поверхности кладки  $t_{\text{нар}}$  [2]. Для плавильных печей  $t_{\text{нар}}$  определяется величиной q, для туннельных печей потери теплоты в окружающую среду задаются предельным значением  $t_{\text{нар}}$  для соответствующих конструктивных элементов рабочего пространства. Например, для боковых стен печи принято задавать  $t_{\text{нар}} = 70 \div 80$  °C.

Рассмотрим известную футеровку стен в зоне обжига туннельной печи, предназначенной для обжига основных огнеупоров [3]. Четырехслойная стенка толщиной 1050 мм состоит из огнеупора ПХП-2 (465 мм), легковесных изделий КЛ-1,1 (115 мм) и ШЛ-0,9 (350 мм) и внешнего слоя, выполненного из кирпича марки ША толщиной 120 мм. Расчеты показывают, что при рабочей температуре 1700 °C футеровка стен характеризуется следующими показателями:  $R_{\rm кл}$  = 1,32 м<sup>2</sup> · K/Вт,  $t_{\rm hap}$  = 117 °С и *q* = 1164,6 Вт/м<sup>2</sup>. При этом *t*<sub>вн</sub> = 1661 °С, т. е. выше предельной температуры применения ПХП-2 (см. табл. 1). Следует отметить, что нормативное значение температуры начала размягчения огнеупора ПХП-2 достигается при рабочей температуре в туннеле около 1678 °C. Очевидно, что для достижения  $t_{\rm Hap} = 70 \div 80 \,^{\circ}{\rm C}$  необходимо использовать не только более эффективную теплоизоляцию, но и огнеупор, температура применения которого превышает 1700 °С. Приведенные в статье результаты расчетов получены для футеровки, огнеупорный слой которой выполнен периклазохромитовым огнеупором DURITAL RK 10 (см. табл. 1).

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что  $t_{\rm Hap} = 70 \div 80$  °C обеспечивается при уменьшении потерь теплоты в окружающую среду до 358-506 Вт/м<sup>2</sup>. Достижение такого уровня энергоэффективности футеровки становится возможным при повышении ее термического сопротивления до 4,52–3,17 м<sup>2</sup> · К/Вт. Таким образом, современная футеровка стен высокотемпературных туннельных печей должна обладать термическим сопротивлением, в 2,7 раза превышающим известные отечественные технические решения [3]. Следствием увеличения *R*<sub>кл</sub> являются повышение температуры внутренней поверхности кладки до 1688-1683 °С и уменьшение перепада температуры в поперечном сечении туннеля до 12-17 °С (рис. 2). Разработка футеровки с высоким термическим



**Рис. 1.** Влияние термического сопротивления кладки  $R_{\rm kn}$  на q (1) и  $t_{\rm hap}$  (2) при  $t_{\rm r}$  = 1700 °C



**Рис. 2.** Влияние термического сопротивления кладки  $R_{\rm Kл}$  на  $t_{\rm BH}$  (1) и перепад температуры газовой среды  $t_{\rm r}-t_{\rm BH}$  (1) при  $t_{\rm r}$  = 1700 °C



Рис. 3. Распределение температуры по толщине боковой стенки: 1–5 — температура внешней поверхности стенки 60, 70, 80, 90 и 100 °С соответственно

сопротивлением предполагает использование современных теплоизоляционных материалов, характеризуемых не только высокой температурой применения, но и относительно низкой теплопроводностью. Их сочетание позволяет сформировать энергоэффективную структуру кладки, обеспечивающую заданную температуру внешней поверхности при конструктивно приемлемой толщине стен (табл. 2). При этом

ТЕПЛОТЕХНИКА	

Таблица 2. Структура кладки боковой стены туннельной печи (толщина слоя, мм)								
Марка изделия	Температура внешней поверхности стенки, °С							
	60	70	80	90	100			
DURITAL RK 10	230	230	230	230	230			
ISOM 32	230	115	_	-	-			
MD-1650	230	115	230	115	115			
PROMAFORM <sup>®</sup> -1600	300	200	100	100	50			
PROMAFORM <sup>®</sup> -1260	200	125	100	100	50			
Blok 607-1100	200	100	70	50	50			
Blok 607-800	200	150	90	40	65			
Толщина стенки, мм	1590	1035	820	635	560			



 $t_1 = 1565 \ ^{\circ}\text{C}$ 

<sub>н</sub> = 1675 °С

Рис. 4. Структура футеровки и параметры теплопередачи через теплоизолированный арочный свод печи: 1 — DURITAL RK 10 (345 мм); 2 — MD-1650 (115 мм); 3 — ALSIFLEX<sup>®</sup>-1600 (100 мм); 4 — ALSIFLEX<sup>®</sup>-1430 (100 мм), 5 — ALSIFLEX<sup>®</sup>-1260 (100 мм); 6 — LEGRIT 120-09 (20 мм)

 $t_{\rm r} = 1700 \ {\rm ^{\circ}C}$ 

во всех вариантах структуры максимальная температура на контакте изделий не превышает температуры их применения (рис. 3).

На наш взгляд, практический интерес представляет структура футеровки стены, при которой *t*<sub>нар</sub> = 80 °С. Она отличается не только малой толщиной кладки (820 мм), характерной для низкотемпературных зон туннельных печей, но и рядом других особенностей. Прежде всего следует отметить, что перевязка огнеупорных кирпичей с формованным легковесным изделием MD-1650 снижает вероятность выпучивания внутреннего слоя футеровки внутрь печи при ее первичном нагреве и в процессе эксплуатации. Кроме того, повышается техно-

логичность монтажа стены, поскольку толщина крупногабаритных жестких волокнистых плит в этом варианте холодной футеровки не предусматривает многослойное сочетание однотипных изделий.

Для службы периклазохромитовых изделий принципиальное значение имеет величина градиента температуры по толщине кирпича, под действием которого в огнеупоре формируется зональность, которая включает наименее измененную, переходную и рабочую зоны [3]. Наибольшие изменения структуры и химикоминерального состава наблюдаются в рабочей зоне. При этом чем больше градиент температуры, тем в большей степени эти изменения отражаются на стойкости огнеупора в процессе длительной эксплуатации. Для структуры футеровки стен, приведенной в публикации [3], градиент температуры по толщине огнеупорной кладки составляет 0,49 °С/мм. Для структуры футеровки, характеризуемой t<sub>нар</sub> = 80 °C (см. табл. 2), он снижается до 0,20 °С/мм, что свидетельствует о более благоприятных условиях службы огнеупора.

В наибольшей степени зональность проявляется в огнеупоре, установленном в подвесном своде печи без теплоизоляции. При *t*<sub>г</sub> = 1700 °С температура внутренней и наружной поверхностей огнеупора толщиной 380 мм составляет 1422 и 309 °С соответственно, а градиент температуры 2,93 °С/мм. При этом наблюдается также значительный перепад температуры в туннеле в сторону свода, равный 278 °С.

Несмотря на очевидные недостатки, подвесные плоские своды находят широкое применение в высокотемпературных туннельных печах. Объяснение этого парадоксального факта заключается, по-видимому, в возможности выполнения ремонтных работ на горячем своде. В то же время опыт эксплуатации регенераторов высокотемпературных стекловаренных печей свидетельствует о возможности применения арочных распорных сводов с шириной пролета до 4,5 м, в которых периклазовый огнеупор подвергается эффективной теплоизоляции. Несмотря на высокий ТКЛР огнеупора, конструкция металлической обвязки свода обеспечивает его полную физическую целостность при первичном нагреве и циклическом режиме работы регенератора, плановый срок службы которого составляет 8–10 лет [4].

Холодная футеровка арочного свода (рис. 4) выполняется кирпичом MD-1650 и тремя слоями рулонных волокнистых изделий ALSIFLEX с различной температурой применения. Наружная поверхность теплоизоляции покрывается герметизирующим слоем водного раствора алюмосиликатной смеси LEGRIT 120-09 (см. табл. 1). Термическое сопротивление футеровки свода, равное 2,02 м<sup>2</sup> · К/Вт, обеспечивает более чем 10-кратное снижение тепловых потерь в окружающую среду по сравнению с подвесным сводом, у которого q = 8347,7 Вт/м<sup>2</sup>. Как следствие, градиент температуры по толщине огнеупора уменьшается до 0,14 °С/мм, а перепад температуры газовой среды в сторону свода составляет 25 °C. Достоинством рассмотренной футеровки свода является ее пригодность к эксплуатации при рабочей температуре в печи до 1800 °С.

Рассмотрим особенности футеровки пода вагонетки, предназначенной для перемещения обжигаемых изделий по туннелю печи. Традиционная трехслойная структура футеровки (сверху вниз) состоит из огнеупорных изделий ПХП-2 (150 мм), МЛС-62 (300 мм) и шамота толщиной 132 мм [3]. Она характеризуется низким термическим сопротивлением — 0,4 м<sup>2</sup> · К/Вт, большими потерями теплоты q = 3401,0 Вт/м<sup>2</sup> и высокой температурой наружной поверхности — t<sub>нар</sub> = 224 °С. При t<sub>вн</sub> = 1587 °C перепад температуры газовой среды в сторону пода составляет 113 °С. На рис. 5 показана структура футеровки пода вагонетки, в которой наряду с огнеупорными изделиями используется теплоизоляционный кирпич LEGRAL 40/2. Повышение термического сопротивления кладки до 0,8 м<sup>2</sup> · К/Вт обеспечивает снижение тепловых потерь в окружающую среду и температуры наружной поверхности пода в 1,8 раза по сравнению с вышерассмотренной структурой футеровки. Как следствие, перепад температуры газовой среды в сторону пода уменьшается до 61 °С.

Применение крупногабаритных плит SUPRAL E 75 (600×500×120 мм), характеризуемых высоким пределом прочности при сжатии (75 МПа), позволяет сформировать дифференцированную структуру теплоизоляционного



**Рис. 5.** Структура футеровки и параметры теплопередачи через теплоизолированный под вагонетки: 1 — DURITAL RK 10 (130 мм); 2 — SUPRAL E 75 (120 мм); 3 — LEGRAL 40/2 (325 мм); 4 — LEGRIT 120-09 (5 мм)

слоя футеровки. По аналогии с подом стекловаренной печи [5] нагрузка от садки обжигаемых изделий и огнеупорных слоев футеровки воспринимается кирпичной кладкой LEGRAL 40/2, выполненной в виде ленточного фундамента. Внутреннее пространство между опорной кладкой (61,7% от площади плиты) заполняется легковесными изделиями (сверху вниз) MD-1650 (65 мм), MD-1450 (65 мм) и MD-1300 (195 мм). С учетом комбинированной структуры теплоизоляции футеровка пода вагонетки характеризуется средневзвешенными параметрами: q = 1298,8 Вт/м<sup>2</sup> и  $t_{\text{нар}} = 124$  °C. В результате повышения температуры внутренней поверхности футеровки до 1657 °С перепад температуры газовой среды в сторону пода равен 43 °С.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование современных огнеупорных и теплоизоляционных материалов позволяет кардинальным образом усовершенствовать структуру футеровки высокотемпературных туннельных печей. В результате многократного уменьшения потерь теплоты в окружающую среду температура наружной поверхности свода и боковых стен печи, а также пода вагонетки может быть снижена до 80, 90 и 124 °C соответственно. При этом существенно повышается однородность температурного поля в поперечном сечении печи, характеризуемая перепадом температуры от оси к стенам 17 °С, к своду печи и поду вагонетки 25 и 43 °C соответственно. Таким образом, совершенствование структуры печных ограждений обеспечивает не только повышение энергоэффективности технологического процесса, но и создает объективные предпосылки для улучшения качества термообработки полупродукта-сырца.

#### Библиографический список

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

2. **Дзюзер, В. Я.** Теплотехника и тепловая работа печей : учебное пособие / В. Я. Дзюзер. — Екатеринбург : АМБ, 2015. — 352 с.

3. *Аксельрод, Л. М.* Служба огнеупоров : справ. изд. / *Л. М. Аксельрод* [и др.] ; под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Гришенкова. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.

4. Дзюзер, В. Я. Энергоэффективная структура кладки высокотемпературного регенератора стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 3–6.

\*

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

**Dzyuzer, V. Ya.** Energy-efficient structure for the lining of the high-temperature regenerator of a glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 1. — Р. 1–4. 5. **Дзюзер, В. Я.** Основы разработки теплоизолированного пода стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 31–34.

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

Получено 07.05.15 © В. Я. Дзюзер, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. т. н. Е. И. Суздальцев, к. х. н. Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова (⊠), С. Н. Вандрай

ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.2.022.66:666.7.032.4

### ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Методом мокрого помола в шаровой мельнице получены суспензии на основе аморфного и закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла. В качестве стабилизирующих добавок использовали соляную и щавелевую кислоту, а также водный раствор аммиака. Сырец формовали методом шликерного литья в пористые формы. Приведены оптимальные диапазоны параметров литейной суспензии стекла магнийалюмосиликатного состава для получения сырых заготовок пористостью не более 30 %.

Ключевые слова: стеклокерамика, высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (BKBC), шликер, магнийалюмосиликатное стекло, кордиерит, ионный потенциал (ИП), распределение частиц по размерам.

теклокерамические материалы востребованы в космической и авиационной отраслях промышленности в качестве материалов для изготовления антенных обтекателей ракет различных классов. К радиопрозрачным обтекателям кроме радиотехнических характеристик (низкое значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) предъявляется ряд других требований, обеспечивающих защиту радиолокационного оборудования от внешних воздействий: термостойкость, огнеупорность, низкий ТКЛР [1]. Магнийалюмосиликатная система является перспективной для создания на ее основе удовлетворяющего данным требованиям стеклокерамического материала, основной кристаллической фазой которого является кордиерит.

Цель настоящей работы — получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) на основе магнийалюмосиликатного стекла, пригодных для формования заготовок методом шликерного литья в пористые формы для последующего получения плотного беспористого стеклокерамического материала кордиеритового состава. Стеклокристаллические материалы были впервые изучены С. Стуки при исследовании процессов кристаллизации фоточувствительных стекол [2]. Новый разработанный материал — пирокерам

> ⊠ Ю. С. Устинова E-mail: Ustinova.19@mail.ru

был получен из стекол способом кристаллизации по специальному режиму. Материал обладал высокой термостойкостью, улучшенными механическими, электрическими и другими свойствами [3].

Одним из наиболее известных стеклокерамических материалов является пирокерам 9606 [4]. Это стеклокерамика магнийалюмосиликатной системы с диоксидом титана в качестве катализатора. Главная фаза — кордиерит обеспечивает низкие диэлектрические потери, высокие стойкость к тепловому удару и прочность, а также устойчивость к климатическим воздействиям. В материале отсутствует пористость, он устойчив к повышенной влажности даже без использования покрытий.

Известны различные способы получения кордиеритовой керамики: кристаллизация из стекол, выращивание монокристаллов из флюсов, золь-гель технология, твердофазный синтез из оксидов или из природных материалов [5]. Шликерное литье — один из самых распространенных методов формования керамических материалов, позволяющий получать изделия любой формы с достаточно равномерным распределением свойств материала по объему. При последующей термообработке происходят физико-химические процессы спекания и (или) кристаллизации, и материал приобретает заданные свойства [6].

В основу разработки технологии получения шликера магнийалюмосиликатного стекла были положены общие принципы технологии получения ВКВС, включающие измельчение исходного материала, соединение его с диспер-



Рис. 1. Зависимости вязкости (1) и ξ-потенциала (2) от pH среды шликера основных материалов [6]

сионной средой и стабилизацию электролитами посредством регулирования pH и механическим перемешиванием. Минеральные частицы в шликере адсорбируют и прочно удерживают на своей поверхности тонкую пленку воды. Толщина водных оболочек зависит от дисперсности частиц и их электрического заряда и имеет важное технологическое значение. Величину водных оболочек можно регулировать введением электролитов, катионы которых замещают катионы адсорбированных частиц, уменьшая диссоциацию и размер диффузионного слоя, за счет чего увеличивается количество свободной воды (при сохранении общего ее содержания), которая разжижает суспензию [7].

При получении ВКВС на конечные свойства суспензий исключительно влияет химическая природа твердой фазы, характеризуемая значением ионного потенциала (ИП) катиона вещества. Известно, что ИП, характеризующий осно́вность катиона, можно рассматривать как приближенную меру создаваемой им силы электрического поля, и поэтому значение ИП тесно связано с кислотно-осно́вным характером твердой фазы, растворимостью, энергией гидратации. Низкий ИП твердой фазы основных материалов (ИП =  $2 \div 4$  [8]) предполагает повышенное содержание химически связанной жидкости, увеличение тенденции системы к тиксотропному структурообразованию, существенное уменьшение объемной доли твердой фазы С<sub>V</sub> в суспензии с соответствующим ростом пористости отливок.

В систему MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> входят кислый оксид SiO<sub>2</sub>, амфотерный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и осно́вный MgO. Именно MgO обладает существенной водопотребностью, что сильно ограничивает возможности процесса тонкого измельчения материала данного состава в водной среде и получение седиментационно и агрегативно устойчивой суспензии. При стабилизации электролитами разжижение регулируют изменением рН среды до значения, при котором шликер проявляет максимальную текучесть [8]. Влияние рН среды при этом рассматривается как воздействие фактора, изменяющего величину ξ-потенциала и толщину диффузной части двойного электрического слоя. Значения рН, при которых шликер проявляет лучшую текучесть (так называемые литейные интервалы), определяют экспериментальным путем. Для суспензий осно́вных материалов теоретически возможно существование двух литейных интервалов как в кислой, так и в щелочной области (рис. 1). При этом в областях максимальной текучести суспензии получаются отливки с наибольшей плотностью.

Не менее важной характеристикой ВКВС является их дисперсность, характеризуемая содержанием тонкой (<5 мкм) и крупной (>50 мкм — *T*<sub>50</sub>) фракций. С точки зрения повышения седиментационной устойчивости суспензий желательно повышение дисперсности составляющих их частиц, а для снижения усадки материалов на основе ВКВС желательно достигать полидисперсности частиц. Полидисперсность системы определяет возможность не только достижения высокой концентрации твердой фазы в суспензии, но и получения высокоплотного полуфабриката, изготовленного шликерным литьем [6]. Это достигается благодаря тому, что в процессе структурообразования полуфабриката в основной массе относительно крупных частиц размерами 5-100 мкм укладываются мелкие частицы (1-5 мкм), между ними располагаются ультратонкие частицы размерами 0,1-1,0 мкм, а в зазорах — наночастицы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

работе использовали кристаллизующе-В еся стекло ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012) в виле стеклогранулята следующего состава: MgO (11,8±1,3)%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29,8±1,0)%,  $SiO_2$  (45,9 ± 2,1) %,  $TiO_2$  (12,0 ± 1,0) %,  $As_2O_3$ (1,85 ± 1,0) %. Стекло использовали как в исходном виде, так и в закристаллизованном. Режим кристаллизации представлял собой двухступенчатую термообработку при температуре первой стадии 850 °С и выдержке в течение 3 ч, далее при температуре второй стадии 1230 °С и выдержке в течение 4 ч. Основной кристаллической фазой закристаллизованного стекла являлся кордиерит.

Измельчение материала осуществляли в шаровой мельнице с корундовой футеровкой, в нее загружали аморфное или закристаллизованное стекло с размерами кусков примерно  $15 \times 15 \times 5$  мм (рис. 2) и мелющие тела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром от 15 до 40 мм в соотношении 1: (3–4). В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду; воду, подкисленную до pH = 2,5 добавкой соляной или щавелевой кислот; воду, подщелоченную до pH = 10,8 добавкой водного раствора аммиака. После мокрого помола суспензию стабилизировали механическим перемешиванием.

Концентрацию ионов водорода и электрокинетический потенциал определяли на приборе И-500 (преобразователь ионометрический). Зерновой состав частиц твердой фазы суспензии определяли ситовым анализом и седиментационным методом. Детальная информация о дисперсности частиц в настоящей работе получена из данных по интегральному и дифференциальному распределению на лазерном сканирующем анализаторе LA-950. На полученных графиках (рис. 3–5) правая шкала относится к интегральному распределению (плавная кривая), левая шкала — к дифференциальному распределению частиц (гистограмма).

Расчет объемного содержания твердой фазы *C<sub>V</sub>* выполняли по формуле [8]

$$C_V = 1 - \left[ \frac{W\rho_{\tau,\phi}}{(100 - W)\rho_{\star} + W\rho_{\tau,\phi}} \right],\tag{1}$$

где ρ<sub>т.ф</sub> и ρ<sub>ж</sub> — плотность твердой и жидкой фазы суспензии; W — влажность суспензии.

Образцы формовали в гипсовых формах, полученные отливки в виде прямоугольных пластин сушили на воздухе в течение 2 сут, после чего по результатам гидростатического взвешивания парафинированных образцов рассчитывали кажущуюся плотность и пористость.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью технологии мокрого измельчения исходного материала является совмещение процессов дробления кускового материала и тонкого помола. При этом важным фактором, определяющим эффективность и результат измельчения, является количество дисперсионной среды — например, воды. Вновь образуемые при помоле поверхности хорошо адсорбируют и удерживают воду, создавая вокруг новых частиц плотную гидратную оболочку, часть которой представляет собой химически связанную воду. Опытные помолы показали, что минимальное количество воды для получения суспензии магнийалюмосиликатного стекла составляет около 25 % от мас-



Рис. 2. Гранулят магнийалюмосиликатного стекла



**Рис. 3.** Распределение *q* частиц шликера магнийалюмосиликатного стекла по размерам (стабилизатор электролит HCl): *T*<sub>63</sub> = 2,04; *T*<sub>50</sub> = 3,76 % (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 27,35 % (справа)

сы измельчаемого материала. Для получения высокоплотной суспензии этого количества воды слишком много, а меньшего количества воды в силу осно́вности материала недостаточно, так как измельчаемая масса уплотняется и удерживается на стенках мельницы, исключая дальнейший помол. Несколько примеров параметров полученных суспензий и свойств отливок представлено в таблице.

Помолы аморфного стекла мокрым способом с использованием в качестве стабилизатора HCl не дали требуемых результатов. Шликерная масса не достигала удовлетворительной текучести даже при высокой влажности суспензии 23–24 %; этому способствовало и большое количество частиц малых (<5 мкм) размеров (см. рис. 3), увеличивающих общую удельную поверхность частиц твердой фазы. Таким образом, экспериментально подтверждено, что из-за склонности MgO к гидратации для получения удовлетворительной текучести суспензии требуется много воды, результатом чего являются высокопористые отливки.



Рис. 4. Распределение *q* частиц шликера закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла по размерам (стабилизатор — электролит HCl):  $T_{63} = 3,24\%$ ; *T*<sub>50</sub> = 5.64 % (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 22,01 % (справа)



Рис. 5. Распределение q частиц шликера закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла по размерам (разжижитель — щавелевая кислота):  $T_{63} = 0.39$  %;  $T_{50} = 2,0\%$  (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 27,42 % (справа)

Несколько снизить влияние фактора растворимости MgO удалось переводом его в связанную форму путем кристаллизации исходного стекла посредством двухстадийной термообработки, в результате чего был получен материал со следующими основными кристаллическими фазами: индиалит (кордиеритовая система), рутил; в незначительном количестве содержались кристобалит и энстатит. При помоле закристаллизованного стекла с использованием HCl удалось получить суспензии плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с рН 3,0-4,0 и тониной (остаток на сите с размером ячейки 0,063 мм)  $T_{63} = 3 \div 4$  %. При этом открытая пористость сырых заготовок не превысила 30%. Использование в качестве стабилизатора водного раствора аммиака NH<sub>4</sub>OH для получения шликера с хорошими литейными свойствами в щелочной среде не привело к положительным результатам (шликерная масса комковалась, прилипала к стенкам мельницы).

Помимо электростатической стабилизации для получения шликеров с хорошими литейными свойствами используют разжижающие добавки, принцип действия которых, в отличие от электролитов, основан на электростерической стабилизации. Одним из простейших веществ, способных оказать подобное воздействие на дисперсную систему, является щавелевая кислота C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которая относится к классу высших жирных кислот с открытой цепью атомов углерода и является простейшей двухосновной карбоновой кислотой. Кислоту использовали как в виде насыщенного водного раствора, так и в виде порошка, добавляя ее при помоле. Неплохой результат получен методом предельного насыщения, когда в суспензию вводили максимально возможное количество порошка стекла до момента, начиная с которого вязкость переставала увеличиваться. Плотность суспензии до формования составила 1,99 г/см<sup>3</sup>, влажность 20,16 %, C<sub>V</sub> 0,60 (см. таблицу). Распределение размеров частиц твердой фазы в шликере (см. рис. 5) близко к оптимальному. Несмотря на это, набор сырых заготовок (структурообразование массы) происходил слишком быстро, а пористость отливок

Параметры шликера и своиства сырых заготовок										
Компоненты помола <sup>*1</sup>	Параметры <sup>*2</sup> шликера до формования						ρ <sub>каж</sub> ,	Π 0/		
	ρ <sub>шл</sub> , г/см <sup>3</sup>	$\eta_{y_{C\Pi}}$ , Па $\cdot$ с	W, %	pH	T <sub>63</sub> , %	T <sub>50</sub> , %	<i>T</i> <5, %	$C_V$	г/см <sup>3</sup>	11, 70
Аморф. + HCl	1,96	0,33	23,61	2,92	2,04	3,76	27,35	0,54	1,62	40,16
Закрист. + HCl	1,99	0,17	21,18	3,29	3,24	5,64	22,01	0,59	1,78	29,42
Закрист. + HCl	2,04	0,24	19,53	3,78	3,25	9,4	16,82	0,61	1,83	29,08
Закрист. + С <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,95	0,21	21,91	4,61	0,39	2,0	27,42	0,58	1,73	33,85
Закрист. + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *3	1,99	0,09	20,16	4,98	6,73	12,4	20,15	0,60	1,73	33,38

Параметры	шликера	и свойства	сырых	заготовок
-----------	---------	------------	-------	-----------

<sup>\*1</sup> Аморф. — аморфное стекло; закрист. — закристаллизованное стекло.

<sup>\*2</sup> ρ<sub>шл</sub> — плотность шликера; η<sub>усл</sub> — условная вязкость шликера; W — влажность суспензии; T<sub>63</sub> — содержание частиц размерами более 63 мкм, %;  $T_{50}$  — содержание частиц размерами более 50 мкм;  $T_{<5}$  — содержание частиц размерами до 5 мкм; ρ<sub>каж</sub> — кажущаяся плотность отливки; *Π* — открытая пористость отливки, %. <sup>\*3</sup> Метод предельного насыщения.

составила 33-35%, и они отличались большой хрупкостью и рыхлостью.

Проведенные работы показали, что наиболее эффективным способом получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла является помол закристаллизованного стекла с использованием в качестве стабилизатора HCl. Пористость отливок в этом случае составляет не более 30 %. При этом измельчение закристаллизованного стекла должно происходить до получения шликера плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с рН 3,0–4,0 и тониной с остатком на сите с размером ячейки 0,063 мм 0–10 %. Выход параметров шликера за указанные рамки приводит к росту пористости до значений более 35 %, что делает практически невозможным спекание заготовок при термообработке до нулевой пористости.

#### Библиографический список

1. Лисачук, В. Г. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / В. Г. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров [и др.] // Вісник НТУ ХПІ. — 2014. — № 28 (1071). — C. 72–79.

2. Stookey, S. D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice / S. D. Stookey // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 1959. -Vol. 51, № 7. — P. 805–808.

3. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / *Н. М. Павлушкин.* — М. : Стройиздат, 1970. — 352 с.

4. Уварова, Н. Е. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Болокина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. — 2007. — Т. XXI, № 7 (75).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом мокрого помола в шаровой мельнице получены суспензии на основе аморфного и закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла с использованием в качестве стабилизирующих добавок соляной и щавелевой кислот. Наилучшие результаты получены при использовании закристаллизованного стекла в качестве исходного материала. При этом помол закристаллизованного стекла должен происходить до получения шликера плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с pH 3,0–4,0 и тониной с остатком на сите с размером ячейки 0,063 мм 0-10%. Отливки, полученные из приготовленных суспензий, имеют пористость не более 30 % и пригодны для получения плотного беспористого стеклокерамического материала кордиеритового состава.

5. Анциферов, В. Н. Влияние сырьевых материалов на свойства кордиеритовой керамики / В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, С. Н. Пещеренко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 10. — С. 20–23.

6. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М. : Металлургия, 1974. — 240 с. 7. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. *Воюцкий.* — М. : Химия, 1975. — 512 с.

8. Пивинский, Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 c. ■

> Получено 28.04.15 © Е.И.Суздальцев, Т.В. Зайчук, Ю. С. Устинова, С. Н. Вандрай, 2015 г.



# High tech de casting 2016 — Высокие технологии литья

22-23 июня 2016 г.

г. Венеция, Италия

http://www.aimnet.it/htdc2016.htm

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия
- <sup>2</sup> ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФКП «Алексинский химкомбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 546.26-494:66.094.3].001.5

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Представлены результаты исследования влияния температуры обработки на кинетику окисления углеродных волокон различной структуры. Обнаружено, что кинетика кислородного окисления углеродных волокон различных типов зависит от технологического процесса производства волокна и, как следствие, от характера его структуры, в первую очередь от степени кристалличности, которая определяет количество активных центров, выступающих инициаторами окисления. Установлено, что окисление углеродных волокон с относительно низкой температурой обработки (до 2000 °C) аппроксимируется автокаталитическим механизмом реакции.

Ключевые слова: углеродные волокна, окисление, термический анализ.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Глеродные волокна различного типа нашли широкое применение в авиакосмической отрасли, строительстве, ветроэнергетике, судостроении и автомобилестроении, при изготовлении различных конструкционных элементов, термостойких материалов, в том числе в атомной энергетике, продуктов медицинского назначения [1]. С использованием углеродных волокон получают как огнеупорные изделия, так и неформованные массы; последние применяют для торкретирования различных тепловых агрегатов (ковши МНЛЗ, нагревательные печи) [2]. Бетонные изделия, армированные углеродным волокном, позволяют создать необходимый запас прочности и термостойкости, повышая трещиностойкость и устойчивость материала против скалывания, при этом увеличивая предел эксплуатации таких композиционных огнеупоров до температур термообработки 1600 °С [3]. При рассмотрении свойств огнеупоров, армированных углеродными волокнами, важное значение имеет окислительная стойкость составляющих компонентов огнеупоров в условиях эксплуатации. Как правило, это условия окружающей среды при высоких температурах. Заметное окисление углеродных волокон на воздухе наблюдается выше 400 °С [4],

> ⊠ А. В. Говоров E-mail: chemkot@gmail.com

а также в присутствии окислителей, что сопровождается значительным ухудшением свойств волокон. Таким образом, именно окисление ограничивает возможности применения углеродных волокон и материалов на их основе [5]. В процессе окисления на поверхности углеродных волокон образуются различные кислородсодержащие фрагменты — лактоны, лактолы и ангидриды [6]. Устойчивость композиционного материала к окислению зависит от устойчивости углеродных волокон и, соответственно, от типа исходного материала и условий их получения, поэтому исследование кинетики окисления волокон представляет большую значимость [7].

Цель настоящей работы — исследование кинетики кислородного окисления углеродных волокон различной структуры и анализ механизма окисления в зависимости от степени упорядоченности структуры.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для настоящего исследования были использованы четыре типа углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН). В качестве исходного было взято углеродное волокно марки РАNEX®35 50К производства компании «Zoltek», США / Венгрия, температура обработки волокна 1500 °C. Остальные три типа волокна были получены в условиях термообработки первого при 2000, 2400 и 2800 °C. Образцы волокон были обработаны в вакуумной электротермической печи при скорости подъема температуры 10 °C/мин с изотермической
выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч. Глубина вакуума составила  $5 \cdot 10^{-2}$  торр (1 торр  $\approx 1$  мм рт. ст.).

В ходе испытаний определяли потерю массы волокна после термообработки на воздухе. Анализ был выполнен согласно стандарту ASTM D 4102 «Standard Test Method for Thermal Oxidative Resistance of Carbon Fibers» на термогравиметрической установке «TG 209 F3 Netzsch» в потоке воздуха с расходом 150 мл/ /мин. Масса образцов составляла ( $10 \pm 2$ ) мг. Образец помещали в золотой контейнер и нагревали со скоростью 5, 10 и 20 К/мин в интервале 40–980 °C.

Для анализа структуры углеродных волокон использовали рентгеновский порошковый дифрактометр «Thermo ARL X-TRA» (геометрия Брэгга-Брентано — геометрия на отражение, Си  $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1,5418$  Å, полупроводниковый Peltier-детектор), оснащенный персональным компьютером с установленным программным обеспечением для проведения обработки рентгенограмм методом профильного анализа. Образцы углеродных волокон были тщательно перетерты в агатовой ступке до гомогенного состояния. Измельченный образец помещали в насыпную часть кюветы из рентгеноаморфного плавленого кварца.

Изменение пористой структуры волокон было оценено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К. Перед проведением измерений образцы углеродных волокон проходили предварительную подготовку для удаления с поверхности и из пор волокон влаги и летучих загрязнений. С этой целью отобранные навески образцов вакуумировали до остаточного давления около 10<sup>-3</sup> торр и одновременно прогревали до 200 °C в течение 8–10 ч. Скорость подъема температуры 4 °C/мин. Измерения адсорбции азота проводили на стандартном волюмометрическом оборудовании «Sorptomatic 1990» фирмы «Thermo Electron Corp.», США.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Искусственные углеродные материалы, в том числе с высокой степенью упорядоченности структуры, к которым относятся также и углеродные волокна, характеризуются наличием различных дефектов кристаллической структуры, которые приводят к неоднородностям на поверхности и в объеме. В процессе окисления углеродных волокон первичное разрушение происходит прежде всего по зонам нарушения однородности структуры, которые являются своего рода инициаторами процесса окисле-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения исследуемых углеродных волокон

ния [8, 9]. В таких зонах наиболее интенсивно адсорбируется кислород, образуются ковалентные связи С-О с последующим разрушением связи С-С, происходит дальнейшее увеличение поверхности. Изломы и поверхности четырех исследуемых типов углеродных волокон по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показаны на рис. 1. В процессе окисления происходит образование развитой поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования углеродных волокон с использованием СЭМ (рис. 2) и адсорбции азота (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения удель-	
ной поверхности	

Углеродное	Удельная поверхность (БЭТ) углеродного волокна, м²/г			
волокно	исходного окисленного (при 600°С			
YB-1500	1,43	50,46		
<b>YB-2000</b>	1,38	15,38		
YB-2400	1,05	8,34		
YB-2800	0,98 4,21			



Рис. 2. СЭМ-изображения исследуемых волокон после окисления при 600 °C



**Рис. 3**. Рентгеновские дифрактограммы исходного волокна Zoltek и волокон, термообработанных при 2000, 2400 и 2800 °C

При анализе поверхности окисленных углеродных волокон было выявлено (см. рис. 2), что волокно УВ-1500 имеет ярко выраженную анизометрию образовавшихся при окислении пор, которая значительно снижается при повышении температуры термообработки волокон до 2800 °C. По результатам СЭМ-исследования углеродное волокно УВ-2800 характеризуется отсутствием пористости. Результаты адсорбционного анализа также показали, что в волокне УВ-2800 происходит лишь незначительное увеличение удельной поверхности, что свидетельствует о неоднородном окислении поверхности, обусловленном остаточными дефектами кристаллической структуры. Согласно [10], карбонизованные углеродные волокна (УВ-1500) имеют ярко выраженную микрофибриллярную структуру с наноструктурными образованиями размерами до 100 нм. Между микрофибриллами располагаются анизометричные поры, размер которых уменьшается с повышением температуры термообработки волокна. При этом происходит увеличение

Таблица	2.	Результаты	порошковой	диф-
ракции	угл	еродных вол	окон	

Углеродное волокно	2ө, град	d <sub>002</sub> , Å	<i>L</i> <sub>c</sub> , нм
YB-1500	25,749	3,460	2
YB-2000	26,024	3,424	3
YB-2400	26,014	3,425	5
YB-2800	26,323	3,386	13

числа ковалентных связей, которыми соединяются отдельные микрофибриллы. Кроме того, количество примесей, обусловленных химическим составом прекурсора углеродных волокон (ПАН), снижается с повышением температуры их термообработки. Это дополнительный фактор, который определяет количество активных центров, на которых происходит адсорбция кислорода.

Сравнительные дифрактограммы исследуемых волокон показаны на рис. З. Как механические, так и химические свойства углеродных волокон зависят от упорядоченности структуры. На дифрактограммах присутствует явно выраженный широкий пик в интервале от 20 до 30 град, который по мере повышения температуры термообработки и упорядочения структуры становится более узким. На образцах были определены параметры кристаллической структуры ( $L_c$  и  $d_{002}$ ) на основании имеющихся дифрактограмм. Значение  $d_{002}$  часто используется для оценки степени графитации углерода. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  было определено по уравнению Вульфа – Брэгга

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{(002)}}$$

где  $\lambda = 1,5418$  Å;  $\theta$  — брэгговский угол.

В образцах наблюдаются закономерное увеличение размера кристаллитов и уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  структуры графита с повышением температуры термообработки волокна. Это связано с более высокой степенью графитации углеродных волокон, прошедших термообработку при более высокой температуре.

Размер кристаллитов L определяли с помощью уравнения Дебая – Шеррера

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}.$$

где *К* — постоянная Шеррера, *К* = 0,9; β — ширина пика на полувысоте.

С повышением температуры термообработки возрастает размер кристаллитов, что осо-

таолица З. Резу	таолица з. Результаты расчета кинетических параметров углеродных волокон по 11-кривым					
Углеродное волокно	<i>Е<sub>А</sub>,</i> кДж/моль	lgA, lg(c <sup>-1</sup> )	Кинетическое уравнение	Порядок	$\lg K_{\rm cat}$	
YB-1500	70,810	-0,167	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left(1 - \alpha\right)^n \cdot \left(1 + K_{\text{cat}} \cdot \alpha\right)$	1,02	1,31	
YB-2000	163,294	5,516	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left(1 - \alpha\right)^n \cdot \left(1 + K_{\text{cat}} \cdot \alpha\right)$	0,97	0,67	
YB-2400	212,769	8,035	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n$	0,55	_	
УВ-2800	223,279	8,951	$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n$	5,37 · 10 <sup>_5</sup>	_	



**Рис. 4.** *ТГ*-кривые окисления углеродного волокна: *а* — УВ-1500; *б* — УВ-2000; *в* — УВ-2400; *г* — УВ-2800

бенно заметно при термообработке волокна при 2800 °C.

Результаты порошковой дифракции углеродных волокон представлены в табл. 2. Результаты термогравиметрического анализа показаны на рис. 4. Расчет кинетических параметров проводили на основании кривых, полученных для каждого типа волокна, окисление которого проводили при различных скоростях подъема температуры (5, 10, 20,4 К/мин). С помощью пакета программ Thermokinetics Netzsch был проведен анализ механизма окисления, адекватно описывающего процесс. Результаты расчета представлены в табл. 3.

На основании термогравиметрического анализа было обнаружено, что реакция окис-

ления углеродных волокон типов УВ-1500 и УВ-2000 аппроксимируется автокаталитической реакцией *п*-го порядка. Это согласуется с полученными выше результатами. Механизм окисления углеродных волокон типов УВ-2400 и УВ-2800 имеет иной характер — в данном случае окисление образца качественно можно описать равномерным горением цилиндра, лишь на поверхности которого проходит реакция. В этом случае выгорание углерода происходит со всей поверхности равномерно с выделением газообразных продуктов реакции — СО и СО<sub>2</sub>.

Для образцов УВ-2400 и УВ-2800 характерны высокое значение энергии активации, а также отсутствие ускорения реакции. Это, в свою очередь, указывает на то, что площадь

-



**Рис. 5.** Зависимость энергии *E* активации реакции окисления углеродных волокон от степени упорядоченности их структуры

удельной поверхности не увеличивается с ходом реакции.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса проведенных исследований было обнаружено, что кинетика кислородного окисления углеродных волокон различных типов зависит от технологического процесса производства волокна и, как следствие, от характера его структуры, в первую очередь от степени кристалличности.

Обнаружено, что окисление углеродных волокон с относительно низкой температурой термообработки (до 2000 °C) аппроксимируется автокаталитическим механизмом реакции. В данном случае значительную роль играет пористость образца, которая при окислении увеличивается, развивая поверхность углеродного волокна. Волокна с более высокой температурой обработки (2400–2800 °C) характеризуются окислением согласно реакции *n*-го порядка.

Выявлено, что с увеличением размера кристаллитов и уменьшением межплоскостного расстояния, что соответствует росту степени графитации и приближению структуры мате-

#### Библиографический список

1. *Morgan, P.* Carbon Fibers and Their Composites / *P. Morgan.* — Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. — P. 951–934.

2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — С. 552.

3. **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. 15–20.

Kashcheev I. D. Use the carbon fibers in refractory materials / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, S. A.

риала к кристаллической решетке графита, энергия активации реакции окисления растет согласно зависимости, показанной на рис. 5. Это объясняется тем, что по мере повышения температуры термообработки структура углеродных волокон все больше становится похожа на структуру графита и все меньше на турбостратный углерод. Такая структура характеризуется минимальным количеством дефектов, а значит, и минимальным количеством активных центров, которые выступают инициаторами реакции окисления.

\* \*

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 09 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Контракт № 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский Химический Комбинат» и 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.

Podkopaev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2009. - Vol. 50, № 5. - P. 335–339.

4. *Fitzer, E.* The future of carbon-carbon composites / *E. Fitzer* // Carbon. — 1988. — Vol. 25, № 2. — P. 163–190.

5. *Cho, D.* Microstructural evidence for the thermal oxidation protection of carbon/phenolic towpregs and composites / *D. Cho, H. S. Ha, Y. S. Lim* [et al.] // Carbon. -1996. - Vol. 34,  $\mathbb{N}$  7. - P. 861-868.

6. **Boehm, H. P.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. P. Boehm // Carbon. - 2002. - Vol. 40, № 2. - P. 145–149.

7. **Dhami, T. L.** Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers / *T. L. Dhami, L. M. Manocha, O. P. Bahl //* Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 1. — P. 51–60.

8. *Matsumoto, T.* Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber / *T. Matsumoto, I. Mochida* // Carbon. — 1993. — Vol. 31, № 1. — P. 143–147.

9. **Blanco, C.** The stabilisation of carbon fibers studied by micro-thermal analysis / *C. Blanco, S. Lu, S. P. Appleyard, B. Rand* // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 1. — P. 165–171.

10. **Миронов, Ю. М.** Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе / Ю. М. Миронов, Ю. В. Храповицкая, М. О. Макеев [и др.] // Инженерное образование. — 2011. — № 11. — С. 1–8. ■

Получено 10.09.15 © А.В.Говоров, А.А.Галигузов, Н.А.Тихонов, А.П.Малахо, А.Д.Рогозин, 2015 г.



#### К. т. н. В. В. Промахов (🖂), к. т. н. И. А. Жуков, к. т. н. С. А. Ворожцов, д. ф.-м. н. А. С. Жуков, д. ф.-м. н. А. Б. Ворожцов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

УДК 666.762.5.017:536.495

## ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ<sup>\*</sup>

Изучены изменения структуры, фазового состава и параметров кристаллической структуры керамических материалов системы ZrO<sub>2</sub>-MgO после циклических термоударных воздействий. Выявлены закономерности формирования структурно-фазового состояния керамики при реализации внутренних напряжений, связанных с резким изменением температуры. Установлены оптимальные составы огнеупорных материалов на основе ZrO<sub>2</sub>, отвечающие высоким требованиям термостойкости и огнеупорности.

**Ключевые слова:** керамические композиты, система ZrO<sub>2</sub>–MgO, термостойкость, диоксид циркония, области когерентного рассеяния (OKP).

#### введение

И звестно, что термостойкость является важным функциональным свойством для материалов, работающих в условиях частых циклических изменений температуры. К числу термостойких материалов принято относить керамические материалы, предназначенные для работы в условиях термического удара и высоких градиентов температур, возникающих при больших тепловых потоках через керамику [1].

Большое внимание исследователи уделяют бескислородным керамикам, в частности нитриду и карбиду кремния и композитам на их основе [2–5]. Несмотря на высокую температуру плавления бескислородной керамики, ее использование для эксплуатации в условиях термомеханических воздействий в кислородосо-

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



держащей атмосфере ограничено температурой окисления (~1100 °C). Огнеупорные материалы на основе ZrO<sub>2</sub> обладают уникальным сочетанием высокой (~2700 °C) температуры плавления, повышенной прочности, низкой теплопроводности, высокой трещиностойкости, устойчивости к изнашиванию, термической и химической стойкости. При этом ТКЛР ZrO<sub>2</sub> близок к ТКЛР металлов, что дает возможность использовать циркониевую керамику в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах.

В настоящее время актуальными являются вопросы теоретического и экспериментального изучения термостойкости композитных керамических материалов. Это обусловлено тем, что в композитах возможно формирование новых свойств, определяющих их высокую устойчивость к термоударным воздействиям и улучшенные огнеупорные свойства. Большую значимость в области термостойких керамических материалов имеют композиты с добавками MgO за счет его высокой термостабильности [6, 7]. В частности, показано [8], что добавка 0,2 % MgO к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-фазе способствует понижению температуры спекания ке-



Рис. 1. Диаграммы состояния системы ZrO<sub>2</sub>-MgO

рамики до 1500 °C при пористости получаемых композитов 1-2%. При этом температурный перепад, при котором происходит зарождение термотрещин, составляет  $(873 \pm 444)$  °С, что значительно превышает предельный перепад температуры для чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако на сегодняшний день нет однозначного ответа о влиянии термических нагрузок на микроструктуру и фазовый состав оксидных керамических композитов, формирующих макроструктурный отклик. Кроме того, бо́льшая часть работ в этом направлении выполнена на материалах с размером структурных элементов в микронном диапазоне, уменьшение размеров субзерен до десятков нанометров может привести к существенным изменениям в устойчивости керамики к термическим нагрузкам.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов были взяты порошки системы ZrO<sub>2</sub>-MgO, полученные методом термического разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и магния в низкотемпературной плазме. Согласно диаграмме состояния системы ZrO<sub>2</sub>-MgO (рис. 1) соотношение компонентов в порошках соответствовало доэвтектоидному (8,6 мол. % MgO), эвтектоидному (13,9 мол. % MgO) и заэвтектоидному (25,4, 35,0 и 43,3 мол. % MgO) составам. Исследования показали, что порошки состояли из сферических частиц, частиц формы, близкой к сферической, частиц, не имеющих регулярной формы, среди которых обломки пустотелых сфер и пленки. Частицы, не имеющие регулярной формы, образовывали многочисленные агрегаты в порошках, в то время как сферические частицы оставались в основном обособленными. Преимущественное количество частиц имеет поликристаллическое строение. Увеличение содержания концентрации азотнокислой соли магния в прекурсоре сопровождалось повышением доли сферических частиц и, соответственно, сокращением числа агрегатов в получаемых порошках. Согласно данным рентгенофазового анализа в порошках ZrO<sub>2</sub>(MgO) преобладает высокотемпературная кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>, количество низкотемпературной моноклинной модификации невелико и сокращается по мере роста количества MgO в системе ZrO<sub>2</sub>-MgO. С увеличением содержания MgO в порошках ZrO<sub>2</sub>(MgO) наблюдалось повышение размеров кристаллитов кубической модификации ZrO<sub>2</sub> с переходом от наночастиц со средним размером кристаллитов 25 нм в порошке ZrO<sub>2</sub> (8,6 мол. % MgO) к субмикронным частицам со средним размером кристаллитов 275 нм в порошке ZrO<sub>2</sub> (43,3 мол. % МдО) [9].

Синтез образцов керамики проводили путем прессования исходных порошков в стальных формах под давлением 0,5 т/см<sup>2</sup>. Давление прессования было выбрано опытным путем для получения прессовок равномерной плотности. Прессовки спекали на воздухе при 1600 °С с выдержкой 1 ч. После спекания образцы в форме дисков диаметром 10 и высотой 4 мм полировали на алмазных пастах различной дисперсности до получения зеркальной поверхности.

Согласно общепринятой методике термостойкость хрупких материалов оценивают с использованием критериального подхода. По этому способу устойчивость материалов к термическому удару выражается критерием  $\Delta T = RC$ , где R — параметр, характеризующий сопротивление материала действию термических напряжений, определяемый либо через механические характеристики материала, либо через механические характеристики и энергетические параметры; С — параметр, характеризующий режим теплового нагружения материала [10]. Однако исследования показывают [11], что устойчивость материалов к термическому удару определяется комплексным сочетанием особенностей структуры и фазового состава материалов, а теоретические оценки термостойкости с использованием критериального подхода требуют экспериментальной верификации в каждом частном случае. В

40

Свойства керамических материалов системы ZrO2–MgO						
Свойства	ZrO <sub>2</sub> (8,6 % MgO)	ZrO <sub>2</sub> (13,9 % MgO)	ZrO <sub>2</sub> (25,4 % MgO)	ZrO <sub>2</sub> (35,0 % MgO)	ZrO <sub>2</sub> (43,3 % MgO)	
Модуль упругости Е, ГПа	228	237	239	249	259	
ТКЛР α, 10 <sup>-6</sup> /К	6,7	7,7	9,2	10,0	11,1	
Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	5,78	5,63	5,45	5,40	5,38	
<i>HV,</i> ГПа	10,7	12,8	12,2	10,6	11,2	

связи с этим в настоящей работе термостойкость исследуемых материалов оценивали по изменению структуры и свойств керамики после многоцикловой закалки в воду. Для этого образцы нагревали в печи до 1000 °С в течение 2 ч, после чего проводили выдержку в течение 20 мин при этой температуре, затем образцы помещали в воду при 20 °С. После каждого цикла термоударных воздействий исследовали структуру, фазовый состав и механические свойства керамики. Было проведено более 200 циклов термических ударов. Структуру керамики изучали на микроскопе «Philips SEM 515» при ускоряющем напряжении 20 кВ, фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз ZrO<sub>2</sub> анализировали по рентгеновским дифрактограммам.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано [12], что фазовый состав керамических материалов системы ZrO<sub>2</sub>-MgO после спекания представлен высокотемпературными фазами (кубической и тетрагональной), а также низкотемпературной (моноклинной) фазой ZrO<sub>2</sub>. Изучены структура и механические свойства керамики из порошков, полученных плазмохимическим методом. Установлено, что в образцах заэвтектоидных составов формируется композитная структура с матрицей из твердого раствора ZrO<sub>2</sub>(MgO) и включениями зерен МдО. Сделаны выводы о том, что фазовый состав полученных образцов определяется содержанием MgO в системе, при этом параметры структуры контролируются содержанием кубической фазы ZrO<sub>2</sub>. В данной работе проведены дополнительные исследования свойств керамики, результаты представлены в табл. 1.

После первого термоударного воздействия 1000 °С – вода происходит растрескивание приповерхностных слоев образцов с образованием трещиноватой блочной структуры (рис. 2). Результаты исследований структуры образцов после различного количества циклов термоиспытаний показали, что после второго и последующих циклов термоударных воздействий существенных изменений в структуре



**Рис. 2.** Структура поверхности керамики ZrO<sub>2</sub> (25,4%) MqO) после первого термоударного нагружения



Рис. 3. Дифрактограммы образцов керамики ZrO<sub>2</sub> (8,6 % MgO) после различного количества термоударных нагружений (указаны на кривых)

керамики не наблюдалось. Плотность трещин, сформировавшихся на поверхности образцов после первого термонагружения, оставалась неизменной при увеличении числа термоудар-



Рис. 4. Содержание кубической фазы ZrO<sub>2</sub> в зависимости от числа термонагружений: ● — ZrO<sub>2</sub> (8,6 мол. % MgO); ▲ — ZrO<sub>2</sub> (13,9 мол. % MgO); ■ — ZrO<sub>2</sub> (25,4 мол. % MgO); △ — ZrO<sub>2</sub> (35,0 мол. % MgO); ○ — ZrO<sub>2</sub> (43,3 мол. % MgO)



**Рис. 6.** Зависимость размеров ОКР моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> от числа термонагружений: 1, ● — ZrO<sub>2</sub> (8,6 мол. % MgO); 2, ▲ — ZrO<sub>2</sub> (13,9 мол. % MgO); 3, ■ — ZrO<sub>2</sub> (25,4 мол. % MgO); 4, △ — ZrO<sub>2</sub> (35,0 мол. % MgO); 5, ○ — ZrO<sub>2</sub> (43,3 мол. % MgO)

ных воздействий. Сформировавшаяся сетка микротрещин не приводила к катастрофическому разрушению образцов. Более того, исходя из структурной (фрагментарной) теории термостойкости [10], формирование трещиноватой блочной структуры повышает стойкость материалов к воздействию градиента температур.

Увеличение числа термоударных воздействий привело к перераспределению фазового состава относительно исходного состояния



**Рис. 5.** Зависимость приращения интенсивности *I* рефлексов MgO и ZrO<sub>2</sub> от числа термонагружений; обозначения такие же, как на рис. 4

керамики. На рис. З показаны дифрактограммы образцов после разного числа термонагружений. После первого термонагружения на рентгенограммах наблюдались увеличение интенсивности рефлексов низкотемпературной моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> и уменьшение интенсивности рефлексов высокотемпературной кубической модификации ZrO<sub>2</sub>. После 5 термонагружений в керамике всех составов практически не наблюдалось рефлексов кубической модификации ZrO<sub>2</sub>. Несмотря на практически полное исчезновение высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub> в нагружаемых образцах, они не имели сколов и не разрушались при дальнейших экспериментах.

Установлено, что на дифрактограммах всех исследуемых составов керамики после 5–10 циклов термонагружений наблюдались рефлексы, принадлежащие MgO. Увеличение количества термонагружений привело к росту относительной интенсивности рефлексов MgO. Это обстоятельство может быть обусловлено разложением твердого раствора ZrO<sub>2</sub>–MgO с выделением MgO.

Расчеты показали, что разница в фазовом составе образцов керамики системы ZrO<sub>2</sub>--MgO доэвтектоидного, эвтектоидного и заэвтектоидных составов сохранялась до 10 циклов термонагружений. После 10 термонагружений в образцах всех составов доля высокотемпературной фазы ZrO<sub>2</sub> не превышала 10% (рис. 4). После 20 термонагружений доля моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub> в образцах всех составов превышала 95%. Увеличение содержания моноклинной фазы при циклических термоударных нагру-

42

жениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO<sub>2</sub>-MgO — на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких термонагружений появлялись рефлексы MgO. На рис. 5 показаны зависимости отношения интенсивностей рентгеновских рефлексов MgO и ZrO<sub>2</sub> от числа термонагружений.

Расчет средних размеров ОКР фаз ZrO<sub>2</sub> показал, что образцы с разным количеством MgO в системе ZrO<sub>2</sub>-MgO практически не различались по размеру ОКР моноклинной фазы — у всех образцов размер ОКР до термоиспытаний находился в пределах 25-35 нм. Размер ОКР кубической фазы ZrO<sub>2</sub>, напротив, зависел от соотношения компонентов в системе ZrO<sub>2</sub>-MgO. В образцах доэвтектоидных и заэвтектоидных составов средний размер ОКР кубической фазы составил 40-50 нм, а в образцах эвтектоидного состава 80 нм. Термоциклирование привело к увеличению среднего размера ОКР моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub> в образцах всех составов (рис. 6). Интенсивные изменения размеров ОКР моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> происходили до тех пор, пока наблюдались изменения в соотношении фаз ZrO<sub>2</sub>. К 10-му термоциклу средний размер ОКР моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub> во всех образцах составил около 45 нм.

По мере увеличения числа термонагружений в образцах всех составов наблюдалось уменьшение размеров ОКР кубической модификации ZrO<sub>2</sub>. Причиной этого могло служить увеличение количества моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub>, сопровождающееся значительными сжимающими напряжениями вследствие роста объема элементарной ячейки при фазовом переходе высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub> в низкотемпературную. Этот переход приводил к дроблению кристаллитов кубической фазы. Фиксируемые изменения в размере ОКР кубической фазы ZrO<sub>2</sub> хорошо согласуются с данными по приращению количества моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> в исследуемых образцах, а именно с приращением доли моноклинной фазы в керамике фиксировалось уменьшение размера кристаллитов кубической фазы.

На рис. 7 показана зависимость среднего размера ОКР рентгеновских лучей кубической модификации ZrO<sub>2</sub> от содержания кубической фазы диоксида циркония (*K*-ZrO<sub>2</sub>) в образцах керамики ZrO<sub>2</sub>--MgO доэвтектоидного, эвтектоидного и заэвтектоидных составов. Видно, что независимо от состава керамики при снижении содержания кубической фазы ZrO<sub>2</sub> происходит уменьшение размеров ОКР кубической модификации ZrO<sub>2</sub>. Это, по-видимому, обусловлено ростом содержания моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, сопровождающимся увеличением разме-



**Рис.** 7. Зависимость размеров ОКР кубической модификации ZrO<sub>2</sub> от содержания кубической фазы в образцах; обозначения такие же, как на рис. 6

ров кристаллитов моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub>, что, в свою очередь, приводит к дроблению кристаллитов кубической фазы ZrO<sub>2</sub>. Интересным является тот факт, что имеющаяся разница в размере OKP кубической фазы ZrO<sub>2</sub> до термонагружений нивелируется к моменту полного преобладания в образцах моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>. Установлено, что минимальный размер OKP кубической фазы ZrO<sub>2</sub> соответствует 25 нм.

Таким образом, проведенные исследования показали, что по мере увеличения числа термоиспытаний в образцах всех составов сокращалось количество кубической модификации ZrO<sub>2</sub> и, соответственно, возрастало количество моноклинной модификации. При этом увеличение доли низкотемпературной фазы ZrO<sub>2</sub> наблюдалось уже после первого термонагружения. Увеличение количества моноклинной фазы при термонагружениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO<sub>2</sub>-MgO: на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких термонагружений появлялись рефлексы MgO. Размер кристаллитов кубической фазы ZrO2 зависел от соотношения высокотемпературной и низкотемпературной фаз в керамике. Независимо от состава минимальный размер кристаллитов кубической фазы ZrO<sub>2</sub> составил 25 нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что после первого термоударного нагружения вследствие низкой теплопроводности ZrO<sub>2</sub> на поверхности образцов всех составов происходит микрорастрескивание с образованием трещиноватой блочной структуры, а сформировавшаяся при этом моноклинная фаза не влияет на механические свойства. Это обусловлено релаксацией напряжений, возникающих при фазовом тетрагонально-моноклинном переходе за счет сформировавшейся на поверхности сетки трещин.

Проведенные исследования показали, что по мере увеличения числа термоиспытаний в образцах всех составов сокращалась доля кубической модификации ZrO<sub>2</sub> и, соответственно, возрастало содержание моноклинной модификации. При этом увеличение доли низкотемпературной фазы ZrO2 наблюдалось уже после первого термонагружения. Повышение количества моноклинной фазы при термонагружениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO<sub>2</sub>-MgO: на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких

#### Библиографический список

1. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.

2. She, J. H. Thermal shock resistance of porous silicon nitride ceramics / J. H. She, J. F. Yang, T. Ohji // J. of Materials Science Letters. — 2003. — № 22. — P. 331-333.

3. Lee, S. P. Microstructure and thermal shock property of liquid phase sintered C/SiC composites / S. P. Lee, I. S. Son, J. K. Lee [et al.] // Fusion Engineering and design. —2012. — № 87. — P. 1478–1482.

4. Ding, S. Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics / S. Ding, Yu-Ping Zeng, D. Jiang // Materials Science and Engineering. - 2006. - A 425. - P. 326-329.

5. Andrew, A. Deason Thermal Shock Resistance of an AlN-BN-SiC Ceramic / A. Andrew, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. M. Deason // J. Amer. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 6. — P. 1358–1361.

6. Hannink, R. H. J. Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO2 alloys / R. H. J. Hannink // Journal of Materials Science. - 1983. - № 18. -P. 457-470.

7. Aksel, C. Improvements on thermal shock behavior of MgO-spinel composite refractories by incorporation термонагружений появлялись рефлексы MgO. Размер кристаллитов кубической фазы ZrO<sub>2</sub> определялся соотношением высокотемпературной и низкотемпературной фаз в керамике. Минимальный размер кристаллитов кубической фазы ZrO<sub>2</sub> составил 25 нм.

Работа проведена при частичной финансовой поддержке Программы «Научный фонд им. Д. И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г. (№ 8.2.28.2015) и поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение №14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034, а также в рамках грантов Президента и MK-5883.2014.8 u MK-5681.2014.8.

of zircon – 3 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C. Aksel, T. Aksoy // Ceramic International. — 2012. — № 38. — P. 3673–3681.

8. **Panda**, **P. K**. Thermal shock study of α-alumina doped 0,2 % MgO / P. K. Panda, V. A. Jaleel, G. Lefebvre // Materials Science and Engineering. - 2008. -A 485. — P. 558–561.

9. Буякова, С. П. Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе ZrO<sub>2</sub>(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) / С. П. Буякова // Перспективные материалы. -2007. — № 6. — C. 74–78.

10. *Кингери, У. Д.* Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Металлургия, 1967. — 495 с.

11. Becher, P. F. Thermal Shock Resistance of Ceramics: Site and Geometry Effects in Quench Tests / P. F. Becher, D. Lewis, K. R. Carman, A. C. Gonzalez // J. Amer. Ceram. Soc. - 1980. - Vol. 59, № 5. - P.542-545.

12. Buyakova, S. P. Thermal tests and their effect on the micro- and macrostructure of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> / S. P. Buyakova, V. V. Promakhov, S. N. Kulkov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2012. - Vol. 51. -P. 267–272. ■

> Получено 20.04.15 © В. В. Промахов, И. А. Жуков, С. А. Ворожцов, А. С. Жуков, А. Б. Ворожцов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ







9-11 мая 2016 г.

Vienna, 9-11 May 2016

44

www.imformed.com

г. Вена, Австрия

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
- <sup>2</sup> *ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия*
- <sup>3</sup> ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.273'171].046.44

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРОШКА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ПОКРЫТИЕМ

Приведены результаты исследования процесса получения методом спекания порошков кубического нитрида бора с предварительно нанесенными на него покрытиями на основе титана в аппарате высокого давления.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, кубический нитрид бора, плакирование, метод йодного транспорта, аппарат высокого давления, сверхтвердые материалы для режущих инструментов.

#### введение

С овременный мир характеризуется постоянно растущим развитием и внедрением технологий композиционных материалов. Композиционные материалы уже используются в промышленности, строительстве, обороне, во многих других сферах деятельности постоянно развивающегося технического прогресса. Стремительно растет интерес к некоторым конструкционным композиционным материалам как в России [1, 2], так и за рубежом [3].

В составе различных композиционных керамических и металлокерамических материалов используют большое количество порошков кубического нитрида бора (КНБ, cBN) [4, 5], применяемых в абразивных и режущих инструментах. При этом поверхность зерен порошков КБН играет важную роль в структуре композита. Поэтому для получения равномерной структуры и характерных свойств композита часто используют порошки с нанесенными на их поверхность функциональными покрытиями, которые улучшают адгезионные свойства, увеличивают теплопроводность на границе фаз BN-связка, повышают химическую стойкость и электропроводность. В статьях [6-9] были показаны возможность получения металлических покрытий на порошках методом йодного транспорта и применение их для спекания композиционных материалов.



#### ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящей работы — определение условий спекаемости кубического нитрида бора с титановым покрытием различных состава и толщины, исследование некоторых свойств полученных (спеченных) образцов (структуры, плотности, микротвердости, износостойкости), сравнение полученных материалов с извест-



**Рис. 1.** Интегральная и дифференциальная кривые распределения зерен микропорошка зернистостью менее 3 мкм по размерам



Рис. 2. Схема сборки аппарата высокого давления: 1 — графитовая крышка; 2 — прессованный образец исходной шихты; 3 — графитовый нагреватель; 4 — контейнер из кальцита; 5 — пластина из алюминия

ными аналогами. В качестве объектов исследования использовали порошки кубического нитрида бора различной зернистости. Так как промышленное изготовление композита основано на использовании порошков с размерами частиц более 3 мкм, для исследования были выбраны широкая (2–10 мкм) и узкая (4–8 мкм) фракции из традиционного набора зернистостей. Была исследована также возможность спекания микропорошка зернистостью менее 3 мкм, который обычно не используют из-за неудовлетворительных свойств спеченного из него композиционного материала. Распределение зерен микропорошка зернистостью менее 3 мкм по размерам изучали на седиментометре «SediGraph 5500L» после разрушения агрегатов ультразвуком. Интегральная и дифференциальная кривые распределения зерен микропорошка по размерам показаны на рис. 1. Расчетная удельная поверхность составляет 1,4 м<sup>2</sup>/г. Содержание суммы примесей графитоподобного нитрида бора и графита в образце менее 0,1 мас. %.

Для плакирования использовали металлический титан в виде порошка марки ПТОМ-1 с размерами частиц от 4 до 40 мкм.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для плакирования микропорошков кубического нитрида бора титаном использовали метод йодного транспорта [6, 7]. Методика эксперимента заключалась в том, что в кварцевый реактор помещали смесь порошков Ті и сВN. Реактор вакуумировали, а затем создавали в нем атмосферу аргона с парами йода. Реактор помещали в разогретую до заданной температуры печь и выдерживали заданное время. Затем реактор вынимали из печи, остужали и извлекали из него плакированный порошок. От остатков йода и йодидов титана материал отмывали этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Спекание порошков cBN проводили в камере высокого давления типа «наковальня с лункой» при давлении 3,5 ГПа двумя способами: методом горячего прессования компактированной шихты (рис. 2, а) и методом инфильтрации расплавленного алюминия в компактированную шихту (рис. 2, б) в аппарате высокого давления (АВД) на прессе ДО-138. Использовали контейнеры из кальцита с графитовыми нагревателями с диаметром реакционного пространства 10 мм. Давление во всех опытах составляло 3,5 ГПа, температура 1700 °C, время 10-12 с, что соответствует существующей технологии, описанной в публикациях [4, 5]. Из спеченных образцов шлифованием изготавливали цилиндрические пластины, на которых определяли следующие характеристики: структуру, плотность, микротвердость, износостойкость. Плотность определяли гидростатическим взвешиванием, микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981 Н (ГОСТ 9450). Структуру компактов изучали на микротвердомере ПМТ-3 с цифровой камерой, используя программу обработки изображения Altami Studio. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре **ДРОН-3.** Для обработки, полученных спектров использовали программу Crystallographica Search-Match.

Испытание износостойкости (режущей способности) проводили по ГОСТ 28762–90 (технические условия) на образцах из закаленной стали марки ХВГ твердостью *HRC* 65 при непрерывном ее точении (резании) без удара и без охлаждения образцов. Параметры испытания: скорость резания 160 м/мин, продольная подача 0,07 мм на 1 оборот; глубина резания 0,2 мм; время проведения испытаний 1 мин. Критерием работоспособности являлась величина площадки износа резца по задней поверхности. В соответствии с техническими условиями положительным результатом спеченных образцов считается величина износа задней грани резца 0,10–0,15 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ДИСКУССИЯ

## Плакирование порошков cBN титаном и его соединениями

В процессе исследования йодного транспорта при плакировании порошков cBN было установлено [6-8], что при определенных условиях титан покрытия способен вступать в химическую реакцию с подложкой с образованием на поверхности новых соединений. Этот процесс можно представить в виде нескольких стадий. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [9], но активно реакция протекает при температуре около 200 °C:

$$Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4. \tag{1}$$

До 377 °С йодид TiI<sub>4</sub> представляет собой жидкость, выше 377 °С испаряется [10]. Пары йодида титана реагируют с избытком титана с образованием TiI<sub>3</sub>, а затем TiI<sub>2</sub>. Пары высших йодидов диспропорционируют:

$$4\mathrm{TiI}_{3}(\mathbf{r}) \rightleftharpoons 3\mathrm{TiI}_{4}(\mathbf{r}) + \mathrm{Ti}, \tag{2}$$

$$2\mathrm{Ti}I_2(\mathbf{r}) \rightleftharpoons \mathrm{Ti}I_4(\mathbf{r}) + \mathrm{Ti}$$
 (3)

При 600 °С и ниже титан оседает на поверхности частиц нитрида бора. Как видно из рис. 3, порошок сВN марки ЛМ зернистостью менее 3 мкм приобретает черный цвет, обусловленный, по-видимому, тем, что толщина пленки металла менее 30 нм. При этом свежеприготовленный плакированный материал пирофорен. Методом РФА обнаружить фазу титана не удается из-за сильного размытия его рефлексов. Продуктов взаимодействия Тi и BN также не обнаружено.

Кубический нитрид бора зернистостью 4-8 мкм с титановым покрытием имеет серый металлический цвет, что подтверждает расчетную толщину покрытия более 100 нм, и в отличие от нанопленок титана это покрытие непирофорно. В образцах, плакированных при 800 °C, присутствуют как рефлексы TiN, так и сильно размытые рефлексы титана. При повышении температуры титан (или йодиды) вступают в реакцию с нитридом бора по типу:

 $8\text{TiI}_3 + \text{BN} \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB} + 6\text{TiI}_4, \tag{4}$ 

$$3\text{Ti} + 2\text{BN} \rightarrow 2\text{TiN} + \text{TiB}_2,$$
 (5)

$$2\text{Ti} + \text{BN} \rightarrow \text{TiN} + \text{TiB}.$$
 (6)

Термодинамические расчеты в интервале 1000–1400 °С, проведенные авторами [11], подтверждают реакцию (5). Авторами настоящей статьи обнаружено также появление фазы TiB<sub>2</sub> при взаимодействии титана с нитридом бора в присутствии йода, но только после 800 °С. Так как появление одного из продуктов взаимодействия титана с нитридом бора — фазы TiN наблюдается уже при 600 °С и с учетом того, что спектры фаз TiB и TiN накладываются друг на друга, возможно, что при низких температурах образуется не TiB<sub>2</sub>, а низший борид титана по реакции (4) или (6).

Таким образом, за счет взаимодействия образуется покрытие либо из соединений титана, либо многослойное из металлического титана с промежуточным слоем из его соединений, прочно связанное с подложкой. Титановое по-



Рис. 3. Фотография микропорошка cBN зернистостью 3 мкм: *а* — до плакирования; *б* — после плакирования титаном при 700 °C

крытие в отличие от порошка исходного титана на рентгенограмме не дает четких пиков, что обусловлено небольшой толщиной полученной пленки и малым размером областей когерентного рассеяния. При 600–700 °С, как показывает рентгенофазовый анализ, металлический титан реагирует с нитридом бора с образованием TiN и TiB. При повышении температуры вместо борида титана образуется диборид — TiB<sub>2</sub>. Также на рентгенограмме можно обнаружить следы соединения состава Ti<sub>1,87</sub>B<sub>50</sub> (карточка 29-1356 картотеки ICDD PDF) (рис. 4).

#### Азотирование плакированных порошков

Авторы работы [5] отмечали, что в качестве добавки при спекании кубического нитрида бора можно использовать нестехиометрический нитрид титана, который вследствие его неравновесной структуры может активировать процесс спекания. Один из образцов (образец 2, табл. 1) был плакирован нитридом титана. Для получения покрытия из нитрида титана был предпринят специальный порядок процедуры плакирования. На зернах порошка нитрида бора в

Таолица 1. Режимы плакирования образцов							
	Характерис	Режим плаки	рования	Фазовый состав			
Ооразец	зернистость cBN, мкм	содержание Ті, мас. %	температура, °С	атмосфера	плакированных оораз- цов по данным РФА		
1	<3	15	600	Ar	cBN, TiN, TiB		
2	<3	10	600	Ar			
			900	$N_2$	cBN, TiN		
3	4–8	15	700	Ar	cBN, TiN, TiB		
4	2–10	30	950	Ar	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>		
5	2–10	10	570	Ar	cBN, Ti, TiN		





**Рис. 4.** Сравнение спектра продуктов плакирования титаном порошка cBN при 570 °C (образец 5) и 950 °C (образец 4) с эталонными спектрами Ti, cBN, TiN, TiB,  $TiB_2$  и  $T_{1,87}B_{50}$ 



**Рис. 5.** Сравнение спектра продукта, полученного азотированием плакированного титаном порошка cBN (образец 2), с эталонными спектрами cBN и TiN

атмосфере аргона при 600 °С получали пленку металлического титана. Не извлекая материал из реактора, титан покрытия азотировали в атмосфере газообразного азота с избыточным давлением 0,15-0,20 МПа при 800-900 °С.

Результаты рентгенофазового анализа полученных таким образом образцов показывают отсутствие TiB<sub>2</sub> (рис. 5). К сожалению, разделить спектры стехиометрического (TiN), нестехиометрического (TiN<sub>1-x</sub>) нитридов и борида TiB в композиции из-за их наложения невозможно. Однако если покрытие имеет достаточную толщину, то материал приобретает темно-золотистый оттенок, характерный для нестехиометрического нитрида титана. Предыдущие исследования [8, 12] показывали, что при 800 °C титан с азотом образует TiN<sub>0.3</sub>, а в присутствии йода азотируется с образованием ряда твердых растворов. Параметр кристаллической решетки а этих растворов меняется от 0,4229 до 0,4231 нм, что соответствует нитриду титана состава TiN<sub>0</sub> 6-TiN.

Режимы плакирования порошков кубического нитрида бора различных зернистостей представлены в табл. 1. Эти порошки далее использовали в качестве исходного сырья для спекания композиционного материала на прессе ДО-138 по ранее описанной методике. Свойства спеченных композитов представлены в табл. 2.

## Спекание композиционных материалов из плакированных порошков

Предыдущий опыт спекания композиционных материалов из микропорошков cBN [5] показывает, что для получения прочного и плотного поликристаллического материала (без специальных активирующих добавок) необходимы температура 1900–2100 °С и поддержание давления не ниже 7,7 ГПа. В наших экспериментах режимы подобраны в соответствии с условиями реакционного спекания кубического нитрида бора с активирующими добавками (см. табл. 2).

Установлено, что спекание микропорошков cBN, плакированных соединениями титана, приводит к образованию плотной керамики. Структура композита, спеченного из плакированного зерна размерами 4–8 мкм, показана на рис. 6. Видно, что упаковка зерен кубического нитри-

48

		Характеристика спеченных режущих пластин				
Образец	инфильтрация алюминием	плотность, г/см <sup>3</sup>	микротвердость, ГПа	износ по задней грани, мм	фазовый состав спека по данным РФА	
1	Нет	3,56	34	0,15	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>	
2	»	3,52	18	0,105	cBN, TiN	
3	»	-	-	_	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>	
5	Есть	3,47	34	0,09	cBN, TiB <sub>2</sub> , AlN	

Таблица 2. Условия спекания и характеристика спеченных материалов

да бора плотная, практически без пор. Размер зерен соответствует исходной зернистости, т.е. дробления под действием сжатия или рекристаллизации под действием высокой температуры не наблюдается и все границы между зернами представляют собой равномерный слой (толщиной ~0,5 мкм) продуктов химического взаимодействия сВN с активатором. Результаты рентгенофазового анализа показали, что преимущественно граница между зернами состоит из соединений TiN и TiB<sub>2</sub> (рис. 7). Рефлексы от нитрида титана сдвинуты в сторону меньших углов (a = 4,32 нм) и несколько размыты.

В результате спекания порошка cBN, плакированного нитридом титана (образец 2, см. табл. 1), установлено, что фазовый состав композита представляет собой смесь соединений cBN и TiN (образец 2, см. табл. 2). Образование TiB<sub>2</sub> не обнаружено. Вероятно, такой фазовый состав является причиной общего снижения твердости композиции до 18 ГПа. Так как размер отпечатка индентора (7–10 мкм) при измерении твердости соизмерим с размером зерна cBN, то измеренная твердость композиции фактически определяется твердостью связки, при этом микротвердость TiN (17–21 ГПа) значительно уступает микротвердости TiB<sub>2</sub> (31–34 ГПа).

Обнаружено, что образец 1, плакированный 15% титана, обладает электропроводностью, что позволяет осуществлять нагрев прямым пропусканием электрического тока через загруженный материал, не применяя графитовый нагреватель 3 (см. рис. 2). Таким образом, длительность спекания может быть сокращена до 2–3 с по сравнению с обычным временем 10–12 с, так как стадия теплопередачи от нагревателя к образцу отсутствует и время полного прогрева образца значительно сокращается.

Широко используемым реагентом для реакционного спекания кубического нитрида бора является алюминий, а одним из способов его применения — метод инфильтрации расплавленного металла в компактируемую шихту. Спекание в этом случае происходит в результа-



**Рис. 6.** Структура композита, спеченного из плакированного микропорошка зернистостью 4–8 мкм (образец 3)



Рис. 7. Рентгеновский спектр композита (образец 1): ● - cBN; ▲ - TiN; ■ - TiB<sub>2</sub>



Рис. 8. Рентгеновский спектр композита (образец 5): ● — cBN; ■ — TiB<sub>2</sub>; ▼ — AlN

те взаимодействия Al с cBN с образованием нитрида и боридов алюминия AlN, AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub> [5, 14]. Наличие пленки из соединений титана на зернах cBN меняет характер химического взаимодействия при спекании. Как показывают результаты рентгенофазового анализа (рис. 8), преимущественно образуются фазы TiB<sub>2</sub> и AlN. Таким образом, проходит реакция, описанная в статье [15]:

$$2BN + TiN + 3Al \rightarrow 3AlN + TiB_2.$$
(7)

Из анализа табл. 2 видно, что присутствие нитрида алюминия в композите существенно повышает его износостойкость.

Во всех образцах обнаружена четкая корреляция микротвердости с количеством фазы TiB<sub>2</sub> на рентгенограммах: чем больше диборида титана по отношению к TiN и AlN, тем выше твердость. Однако известно, что TiN обладает лучшими трибологическими свойствами и обеспечивает хороший сход стальной стружки по передней поверхности инструмента, что уменьшает лункообразование на ней. Таким образом, для изготовления конкретного инструмента существует оптимальное сочетание различных фаз. Обнаружено, что при одинаковой твердости лучшей стойкостью к износу обладал образец, содержащий фазу AlN (образец 5, см. табл. 2).

Проведенные испытания образцов композитов, спеченных из плакированных титаном и нитридом титана порошков кубического нитрида бора, показали, что износостойкость полученных композиционных материалов (см. табл. 2) сопоставима (а иногда и превосходит) с износостойкостью известных композиционных ВN-материалов марок К01, К05, КП1, КП2, КП3 и томал, а также пластин марки VB07, изготовляемых фирмой ООО «ВИРИАЛ». Все эти материалы имеют износ по задней грани резца в соответствии с техническими условиями (0,10–0,15 мм).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено:

 метод газового транспорта титана в присутствии йода позволяет получить покрытие из

#### Библиографический список

1. Батаев, А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение / А. А. Батаев, В.А. Батаев. — М.: Логос, 2006. — 400 с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : уч. пособие ; 4-е изд., испр. и доп. ; под ред. А. А. Берлина. — СПб. : Профессия, 2014. — 591 с.

3. **Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. — М.: Техносфера, 2004. — 407 с.

4. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 2. Композиционные конструкционные сверхтвердые материалы ; отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1986. — 264 с. титана и его соединений на микропорошках кубического нитрида бора различной зернистости;

показана возможность получения покрытий различного состава: из металлического титана, продуктов его взаимодействия с нитридом бора в виде соединений TiN, TiB, TiB<sub>2</sub> или только из TiN;

– использованный в работе способ плакирования микропорошков кубического нитрида бора позволяет регулировать содержание в них различных фаз (Ti, TiN, TiB, TiB<sub>2</sub>) в составе покрытия. В сочетании с инфильтрацией алюминия в компактируемую шихту это позволяет регулировать фазовый состав композиции в широких пределах, открывая, таким образом, путь к мягкому регулированию свойств режущего инструмента из этого материала под конкретные режимы его работы и типы обрабатываемых им материалов;

предложенный технологический прием предварительного компактирования порошка кубического нитрида бора титаном и его соединениями позволяет получить режущий композиционный материал из микропорошка зернистостью менее 3 мкм. Процесс спекания успешно проходит при давлении 3,5 ГПа. При этом полученный композит обладает износостойкостью, удовлетворяющей технические условия;

проведенные испытания композиционного материала из плакированных микропорошков традиционной зернистости (>3 мкм) показали, что износостойкость полученных режущих пластин превосходит требования технических условий.

Таким образом, способ получения композиционного материала спеканием предварительно плакированных титаном и его соединениями микропорошков cBN показывает хорошие результаты и является весьма перспективным для внедрения наряду с уже существующими аналогами, используемыми в современной практике.

5. **Шульженко, А. А.** Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / *А. А. Шульженко* [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киева : Наукова думка, 1993. — 255 с.

6. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / *С. П. Богданов* // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.

7. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / *С. П. Богданов* // Изв. СПбГТИ. — 2012. — Т. 16, № 42. — С. 24–28.

8. **Bogdanov, S. P.** Iodide Transport — Method of Synthesis of Inorganic Materials / *S. P. Bogdanov* // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, № 1. — P. 1–8.

9. **Богданов, С. П.** Исследование спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, Н. Ю. Кораблёва, В. А. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 23–28.

**Bogdanov, S. P.** Study of sintering polycrystalline and composite materials based on silicon carbide in high-pressure equipment / *S. P. Bogdanov, A. P. Garshin, N. Yu. Korableva, V. A. Ponomarenko //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 66–71.

10. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М. : Металлургия, 1968. — 524 с.

11. *Klimczyk, P.* Cubic boron nitride — Ti–TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature / *P. Klimczyk* [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2004. — Vol. 382. — P. 195–205.

12. Богданова, Е.С. Синтез карбида и нитрида титана методом йодного транспорта / Е.С. Богданова,

С. П. Богданов // Сборник материалов Научно-технической конференции молодых ученых СПбГТИ (ТУ) «Неделя науки-2013». — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2013. — С. 89.

13. **Benko, E.** CBN-metal/metal nitride composites / E. Benco, A. Wyczesany, T. L. Barr // Ceramics International. — 2000. — Vol. 26.-- P. 639–644.

14. **Rong, X.-Z.** TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN–Al composites / *X.-Z. Rong, T. Yano* // Journal of Materials Science. — 2004. — Vol. 39. — P. 4705–4710.

15. **Rong, X.-Z.** High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application / X.-Z. Rong [et al.] // Diamond and Related Materials. -2002. - № 11. - P. 280–286.

Получено 18.06.15 © С.П.Богданов, А.П.Гаршин, В.А.Пономаренко, 2015 г.



# НТСМС 9—9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам

26-30 июня 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

г. Торонто, Канада

#### Темы:

- 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 (МАХ-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

www.ceramics.org

Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень, Россия

УДК 549.6.046.4:666.266.6-436.1

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА СИЛИКАТНАТРИЕВОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

Изучено влияние температуры на вспенивание смеси диатомита и раствора гидроксида натрия при получении пеностеклокерамики. Установлена температура вспенивания композиции, отвечающая оптимальному пористому строению и требуемой для теплоизоляционных материалов средней плотности образцов. Проведен анализ влияния температуры на содержание в образцах свободного гидроксида натрия и выявлено его снижение с ростом температуры. На примере получения гранулированной пеностеклокерамики показана практическая значимость проведенных исследований.

**Ключевые слова:** пеностеклокерамика, диатомит, силикат натрия, коэффициент вспенивания (*К*<sub>всп</sub>).

С интез ячеистых силикатных материалов является актуальной научной проблемой. В последнее время наибольший интерес исследователей вызывает пеностеклокерамика — аналог пеностекла. Сегодня разработаны методы получения пеностеклокерамики в виде гранул [1–3] в связи с более простой практической реализацией по сравнению с блочной пеностеклокерамикой. В основе предлагаемых методов лежит низкотемпературный синтез стеклофазы, что дает следующие технологические преимущества:

 в процессе не требуется стеклобой, объемы которого ограничены;

 используется широко распространенное минеральное сырье — опал-кристобалитовые породы (диатомиты, трепелы и опоки). Прогнозные ресурсы только Тюменской области насчитывают более 500 трлн м<sup>3</sup> [4];

 отсутствует тонкое измельчение стеклобоя в порошок, которое является энергозатратным процессом.

Пеностеклокерамика обладает всеми преимуществами пеностекла. Уникальное сочетание свойств делает ее легкой, прочной, негорючей, химически-, водо- и биостойкой. Это универсальный неорганический теплоизолятор, сохраняющий размеры и форму в насыщенном водой состоянии благодаря закрытопористой структуре.

Гранулированная пеностеклокерамика имеет достаточно широкую сферу применения, например в качестве заполнителя в легких бе-



тонах, как насыпной утеплитель теплопроводностью 0,05–0,10 Вт/(м·К), а также наполнитель пластмасс и композиционных материалов, придающий прочность, легкость и ряд специальных свойств. Гранулы отличаются высокой температурой применения (вплоть до 500 °С), что позволяет использовать их для теплоизоляции высокотемпературного промышленного оборудования. Являясь экологически чистым и водостойким теплоизоляционным материалом, гранулированная пеностеклокерамика может найти значительную область применения при термостабилизации оснований инженерных сооружений на вечной мерзлоте.

Суть низкотемпературного синтеза стеклофазы состоит во взаимодействии аморфного SiO<sub>2</sub> с гидроксидом натрия. Первый представлен в опал-кристобалитовых породах мельчайшими панцирями диатомей (диатомиты) либо глобулами опала хемогенного происхождения (преимущественно опоки и трепелы). Реакция взаимодействия имеет следующий вид:

 $m\mathrm{SiO}_2 \cdot n\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{Na}_2\mathrm{O} \cdot m\mathrm{SiO}_2 \cdot (n+1)\mathrm{H}_2\mathrm{O},$ 

где *m* — силикатный модуль образующегося гидратированного силиката натрия. При нагревании вплоть до 900 °С система переходит в пиропластическое состояние, сопровождаемое постепенной дегидратацией силиката натрия, что приводит к вспениванию композиции. При этом входящие в состав опал-кристобалитовых пород труднорастворимые тонкодисперсные примеси кварца, глин, полевых шпатов и т. п. остаются в пористой структуре материала и могут существенно влиять на его свойства. В этой связи формирование структуры пеностеклокерамики является сложным физико-химическим процессом.

Цель настоящей работы — изучение процесса термического вспенивания и общих закономерностей формирования структуры пеностеклокерамики на основе диатомита, а также обоснование ее практического применения в виде гранулированного материала. Химический и фазовый составы диатомита исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра «Bruker S2 Ranger» и дифрактометра ДРОН-6, строение диатомита — с применением электронной микроскопии. Пробу диатомита высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0,315 мм. Пля определения содержания аморфного SiO<sub>2</sub> навеску порошка массой 25 г помещали в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доливали до метки раствор NaOH концентрацией 2 М. Колбу погружали выше метки в водяную баню с температурой 98 °C и устанавливали на колбу обратный холодильник. Выщелачивание длилось 3 ч с момента погружения колбы, каждые 10 мин суспензию взбалтывали. После остывания суспензии и образования осадка из колбы отбирали 50 см<sup>3</sup> растворной части и помешали в коническую колбу объемом 200 см<sup>3</sup>, в которую добавляли 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем с помошью аналитического экспресс-метода [5] определяли концентрацию растворенного SiO<sub>2</sub>.

Для изготовления образцов пеностеклокерамики применяли раствор NaOH концентрацией 40%, который готовили из NaOH квалификации х. ч. и дистиллированной воды. Порошок диатомита затворяли щелочным раствором, перемешивание вели вручную в сферической чаше до получения однородного пресспорошка формовочной влажности. С помощью пресс-формы изготавливали образцы в виде цилиндров диаметром 1 и высотой 2 см. Давление прессования 2 МПа. Образцы термообрабатывали в муфельной печи по режиму: нагрев со скоростью 10 °С/мин, изотермическая выдержка 20 мин, остывание в отключенной печи до температуры окружающей среды (~0,7 °С/ /мин). Затем с помощью гидростатического взвешивания определяли объем предварительно взвешенных образцов и рассчитывали их среднюю плотность. Кратность вспенивания образцов характеризовалась коэффициентом вспенивания К<sub>всп</sub>, который рассчитывали как отношение объема образца после термообработки к его объему после изготовления в прессформе.

В зависимости от температуры термообработки в образцах определяли содержание свободного (растворимого) гидроксида натрия (NaOH<sub>св</sub>) после кипячения в воде, что также является характеристикой водостойкости. Для этого пять образцов из каждой серии измельчали в фарфоровой ступке до получения частиц размерами не более 5 мм. Затем зерна просеивали на ситах с размером ячеек 1,0 и 2,5 мм в течение 10 мин. Для анализа из зерновой пробы фракции 1,0–2,5 мм отбирали две навески массой по 2 г каждая. Навески помещали в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, до метки доливали дистиллированную воду и измельченные навески распределялись по поверхности основания колб. Одновременно проводили два контрольных испытания (без навески).

Все колбы без пробок погружали выше меток (до половины горловины) в водяную баню с температурой 98 °C, через 5 мин колбы закрывали пробками. Термообработку вели в течение 60 мин от момента погружения в баню. Затем колбы вынимали, открывали и после охлаждения в водяной бане до температуры помещения до метки доливали дистиллированную воду. Содержимое в колбах тщательно перемешивали и оставляли до осаждения навески. Из каждой колбы пипеткой отбирали по 25 м<sup>3</sup> прозрачного раствора в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которые прибавляли по 0,1 см<sup>3</sup> раствора метилового красного. Титрование вели 0,01 н. раствором HCl. Оба раствора и растворы контрольных испытаний титровали одинаковым образом. По результатам двух параллельных титрований с учетом контрольных титрований растворов из колб без навесок рассчитывали среднее содержание NaOH, растворенного в известном объеме. Количество NaOH<sub>св</sub> в образцах принимали равным содержанию растворенного NaOH (мг), приходящегося на 1 г зерновой пробы.

Пористое строение образцов изучали с помощью цифрового USB-микроскопа «Levenhuk DTX 90». Для этого образцы распиливали абразивным диском по камню перпендикулярно продольной оси и шлифовали. Макросъемку образцов вели цифровой фотокамерой «Sony Cyber-Shot DSC-W730».

Для обоснования практического применения материала изготавливали партию гранулированной пеностеклокерамики. Для этого 20 кг спрессованных вышеописанным способом образцов-цилиндров были высушены до постоянной массы при 100 °С. Затем была изготовлена зерновая проба путем измельчения образцов-цилиндров в валковой дробилке с последующим отсеиванием частиц размерами менее 0,16 мм на соответствующем сите. Термообработку пробы вели во вращающейся лабораторной печи с наружным электрообо-



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности диатомита. ×250



**Рис. 2.** Влияние температуры на содержание в образцах пеностеклокерамики  $NaOH_{cs}$  и  $K_{всп}$ 

гревом. В качестве разделяющей среды, препятствующей взаимному слипанию частиц пробы, применяли тонкомолотый известняк. Скорость нагрева в печи 100 °С/мин, выдержка при температуре вспенивания 6 мин, скорость остывания до температуры окружающей среды 60 °С/мин. Ускоренный процесс термообработки обусловливался техническими требованиями промышленных печных агрегатов. В дальнейшем известняк отсеивали через сито с размером ячейки 0,16 мм, после чего в соответствии с ГОСТ 9758 определяли предел прочности при сжатии и насыпную плотность гранулированного материала в зависимости от фракции. Прочность характеризовалась нагрузкой, отнесенной к площади стального цилиндра диаметром 150 и высотой 100 мм, при 20 %-ной деформации слоя гранул.

Теплопроводность слоя гранул в сухом и водонасыщенном состояниях определяли методом стационарного теплового потока по ГОСТ 7076. Водонасыщение предварительно взвешенных зерновых проб вели в течение 24 ч в сетчатом контейнере, после чего контейнер вынимали и подвешивали для стока излишней воды в течение 10 мин. Пробу немедленно взвешивали для определения объемного водопоглощения и помещали в установку для определения теплопроводности.

Используемый в исследованиях диатомит имел следующий химический состав, %: SiO<sub>2</sub> 78,2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,8, CaO 0,8, MgO 0,7, TiO<sub>2</sub> 0,5, (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 0,8, SO<sub>3</sub> 0,4; потери при прокаливании 7,0%. На рис. 1 показан электронно-микроскопический снимок поверхности образца диатомита. Видны обломки панцирей ископаемых водорослей — диатомей, состояших из аморфного SiO<sub>2</sub>. В составе диатомита идентифицируются опал (диффузное отражение в интервале 0,35-0,45 нм), кварц (0,426, 0,334, 0,182 нм), иллит (10,090, 5,132, 4,490, 2,580 нм), монтмориллонит (15,402, 14,500, 2,580 нм), каолинит (7,190 нм) и каркасный алюмосиликат альбит (4,190, 3,202 нм). Содержание аморфного кремнезема в диатомите после выщелачивания составило 39,7%, что свидетельствует о возможности образования силикатов натрия. Исходя из этого, количество вводимого раствора NaOH при изготовлении образцов рассчитывали с учетом получения смеси с молярным соотношением аморфный SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, равным 3.

На рис. 2 показано влияние температуры на  $K_{\rm BCR}$  образцов и на содержание свободного гидроксида натрия. При 200 и 300 °C  $K_{\rm BCR}$  <1, что указывает на уменьшение объема образцов после термообработки в результате усадки. Наиболее интенсивное вспенивание происходит в интервале 600–800 °C:  $K_{\rm BCR}$  возрастает с 1,6 до 3,5. Дальнейшее повышение температуры до 900 °C приводит к снижению  $K_{\rm BCR}$  до 3,0 в результате коалесценции пор.

С повышением температуры содержание NaOH<sub>св</sub> в образцах снижается (см. рис. 2). Вероятнее всего, это связано с необратимостью процесса дегидратации силиката натрия по мере повышения температуры и постепенным переходом катионов натрия в состав труднорастворимого стекла. Наиболее интенсивное изменение содержания NaOH<sub>св</sub> происходит в интервалах 300-500 и 600-800 °C. Содержание NaOH<sub>св</sub> в пеностекле, полученном по классической технологии при 800 °С, составило 3,8 мг/г, что в 1,6 раза выше, чем в пеностеклокерамике (2,4 мг/г). В этой связи можно предположить, что сопутствующие диатомиту минеральные примеси могут повышать водостойкость синтезируемого стекла, находясь в его структуре.

На рис. З показано изменение структуры образцов пеностеклокерамики. Каждому образцу



Рис. 3. Изменение структуры и средней плотности образцов пеностеклокерамики при температурном воздействии

с определенной температурой соответствует его общий вид в разрезе и увеличенный снимок разреза; под снимками указана средняя плотность. Поры образца при 800 °С имеют блеск, характерный для высокого содержания стеклофазы. Характерно также изменение цвета образцов от серо-зеленого при 200 °С до светлокремового при 600 °C. С дальнейшим ростом температуры в образцах развивается зеленоватая окраска, местами переходящая в черную. Причиной этого может служить образование закиси железа в результате восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оплавление наружной поверхности образца может препятствовать проникновению кислорода и способствовать созданию восстановительной среды за счет остатков органических соединений [6], содержащихся в диатомите. Об этом свидетельствует появление темной окраски в середине образца при 700 °С (см. рис. 3). Средняя плотность образцов снижается по мере повышения температуры. Наиболее интенсивно это происходит в интервале

600-800 °С (см. рис. 3), что характерно для  $K_{\rm всп}$  в том же интервале (см. рис. 2). В целом средняя плотность образцов снижается почти в 5 раз при нагреве от 200 до 800 °С.

Анализируя пористую структуру образцов, показанную на рис. 3, можно отметить следующее:

 поры на увеличенных снимках разрезов образцов в интервале 200–300 °С связаны скорее с защемлением воздуха при прессовании, а не с дегидратацией силиката натрия;

начиная с 400 °С отчетливо видно формирование мелкопористой структуры;

 начиная с 700 °С размер пор достигает 1 мм, однако образцы имеют высокую для теплоизоляционного материала среднюю плотность — 0,53 г/см<sup>3</sup>;

– дальнейшее повышение температуры приводит к росту размеров пор до 2 мм и более. Наблюдаются также лопнувшие межпоровые перегородки, что ведет к дефектам строения, связанным с коалесценцией пены. Однако

<b>T C 1</b>			~
	NOUN ROMOTI	COCTOR	<b>HNODI</b>
	иануломен	CULIAR	пособ
TOO THE A	any monthly in		

Размер ячейки	Остаток на сите, %, в пробе			
сита, мм	исходной	после вспенивания		
5	1,3	1,6		
2,5	21,0	33,6		
1,25	35,2	28,5		
0,63	23,1	26,0		
0,315	11,3	9,5		
0,16	8,1	0,8		



Рис. 4. Гранулированная пеностеклокерамика из диатомита

средняя плотность образцов продолжает снижаться вплоть до 0,31 г/см<sup>3</sup> при 800 °C.

В качестве оптимальной была выбрана температура обжига, равная 750 °С. При этой температуре образцы содержат меньше дефектов пористой структуры (по сравнению с более высокими температурами) и имеют более низкую плотность по сравнению с температурой 700 °С. Таким образом, была отработана методика изготовления образцов и выбрана температура обжига. Далее предлагается рассмотреть получение гранулированной пеностеклокерамики, что вызывает широкий практический интерес. Способ грануляции наиболее прост в практической реализации в отличие от блочной пеностеклокерамики, где необходимы многометровые печи для обжига и длительного отжига изделий.

До и после вспенивания при 750 °С в зерновой пробе преобладают фракции 1,25-2,5 и 2,5-5,0 мм соответственно (табл. 1). Гранулы, фракционированные после термообработки, и их основные свойства показаны на рис. 4 и приведены в табл. 2 соответственно. Если предположить. что межзеренная пустотность всех трех исследуемых фракций одинакова, то уменьшение размера частиц приводит к возрастанию их средней плотности, а следовательно, и к увеличению насыпной плотности согласно табл. 2. Косвенно это подтверждается также и почти двукратным увеличением предела прочности при сжатии с уменьшением размера частиц, поскольку чем выше плотность частиц, тем выше их прочность. Объемное водопоглощение фракции 2,5-5,0 мм вдвое выше, чем у фракции 5-10 мм, из-за удержания большего количества воды за счет повышенной удельной поверхности частиц.

Теплопроводность фракций 2,5-5,0 и 5-10 мм почти одинакова, несмотря на более высокую суммарную пористость второй фракции, в которую входят межзеренные пустоты и поры самих гранул. Однако, по-видимому, увеличение размера межзеренных пустот приводит к повышению конвективной составляющей теплопроводности слоя фракции 5-10 мм, что и объясняет примерно равные значения теплопроводности. Влияние размера частиц на теплопроводность слоя более заметно на фракции 0,16-2,50 мм. Увеличение теплопроводности здесь можно объяснить возрастанием средней плотности самих частиц, при этом вклад конвективной составляющей теплопроводности (зависящей от размера межзеренных пустот) выражен менее. Согласно табл. 2 увеличение теплопроводности на каждый процент роста объемного водопоглощения фракциями

Пополододи	Фракция, мм			
показатели	0,16–2,50	2,5–5,0	5–10	
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	420	340	300	
Предел прочности при сжатии, МПа	2,8	2,2	1,5	
Теплопроводность в сухом состоянии, Вт/(м · К)	0,092	0,085	0,086	
Объемное водопоглощение, %	-	6,5	3,2	
Теплопроводность в водонасыщенном состоянии, Вт/(м · К)	-	0,205	0,159	

#### Таблица 2. Основные свойства гранул

2,5-5,0 и 5-10 мм составляет 0,018 и 0,023 Вт/ /(м·К) соответственно. Следовательно, при одинаковом водосодержании слой гранул фракции 2,5-5,0 мм будет иметь более низкую теплопроводность. Это необходимо учитывать при использовании материала во влажных условиях, например при теплоизоляции оснований инженерных сооружений.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения пористой структуры образцов пеностеклокерамики из диатомита и раствора NaOH с молярным соотношением аморфный SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, равным 3. При этом соотношении оптимальная температура вспенивания составляет 750 °C, что обеспечивает  $K_{\rm BCH} = 3,2$  и среднюю плотность образцов 0,38 г/см<sup>3</sup>. Более низкая температура приводит к повышенной средней плотности образцов (недостаточной для теплоизоляционных материалов), а более высокая — к нарушению пористого строения.

Повышение температуры приводит к связыванию NaOH в труднорастворимые соединения, что подтверждается снижением содержания в образцах свободного гидроксида натрия, т. е. повышением водостойкости образцов при кипячении в воде. Предположительно это объ-

#### Библиографический список

1. **Орлов, А. Д.** Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы / *А. Д. Орлов* // Строительные материалы. — 2015. — № 1. — С. 24–26.

2. **Никитин, А. И.** Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения / А. И. Никитин, Г. И. Стороженко, Л. К. Казанцева, В. И. Верещагин // Строительные материалы. — 2014. — № 8. — С. 34–36.

3. Сеник, Н. А. Получение высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / Н. А. Сеник, А. В. Мешков, А. Л. Виницкий, Т. В. Вакалова, В. И. Верещагин // Техника и технология силикатов. — 2012. — Т. 19, № 4. — С. 6–12.

4. **Нестеров, И. И.** Западно-Сибирская провинция кремнисто-опаловых пород / И. И. Нестеров, ясняется постепенным переходом катионов натрия в состав синтезируемого стекла. Водостойкость образцов может также возрастать при переходе в состав стеклофазы сопутствующих диатомиту примесей.

Анализ зерновой пробы гранулированной пеностеклокерамики, полученной при оптимальной температуре вспенивания, показал практическую значимость сыпучего материала, что подтверждается следующим.

1. Теплопроводность различных фракций в сухом и водонасыщенном состояниях лежит в пределах 0,085–0,092 и 0,159–0,205 Вт/(м·К) соответственно, что позволяет применять материал также и во влажных условиях.

2. Материал обладает высоким пределом прочности при сжатии — 1,5–2,8 МПа при насыпной плотности 300–420 кг/м<sup>3</sup>. Для сравнения: традиционные пористые сыпучие материалы (например, керамзитовый гравий) при насыпной плотности 350 кг/м<sup>3</sup> имеют предел прочности при сжатии 1,0–1,5 МПа.

\* \*

Работа проведена при финансовой поддержке АНО «Губернская Академия», г. Тюмень, в рамках проекта «Новые материалы в условиях особенностей сырьевой базы и климатических факторов Тюменской области».

П. П. Генералов, Л. Л. Подсосова // Советская геология. — 1984. — № 3.

5. *Соколович, В. Е.* Экспресс-метод определения модуля раствора щелочного силиката / *В. Е. Соколович* // Стекло и керамика. — 1963. — № 9. — С. 11, 12.

6. **Абдрахимов, В. 3.** Процессы горения при обжиге теплоизоляционного керамического материала на основе отходов горючих сланцев / *В. 3. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 44–49.

**Abdrakhimov, V. Z.** Combustion during firing heat insulation ceramic material based on waste fuel shale / *V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova //* Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, №4. — P.299–303.

Получено 09.07.15 © К. С. Иванов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**TERMEC' 2016** — международная конференция по высокотехнологичным материалам

29 мая – 3 июня 2016 г.

г. Грац, Австрия

www.tugraz.at/events/thermec-2016/home/

#### Д. т. н. Б. Л. Красный<sup>1</sup>, к. т. н. В. П. Тарасовский<sup>1, 2</sup> (⊠), д. т. н. В. И. Кошкин<sup>3</sup>, А. А. Васин<sup>2</sup>, М. Н. Кормилицин<sup>2</sup>, Р. А. Новосёлов<sup>2</sup>, А. Д. Смирнов<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> ЗАО «Научно-технический центр «Бакор», г. Щербинка, Москва, Россия
- <sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия
- <sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», г. Севастополь, Россия

УДК 549.517.1-492.2.017]:620.186

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ ИЗ УЗКОФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОКОРУНДА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Исследована структура пор проницаемой керамики из порошков электрокорунда марок F 100, F 150, F 240 и F 600 с использованием компьютерного анализа РЭМ-изображения для получения таких количественных показателей, как форма пор, распределение пор по форме, коэффициент извилистости пор и др. Показано, что форма пор керамики оказывает решающее влияние на ее проницаемость.

**Ключевые слова:** проницаемая керамика, порошки электрокорунда, коэффициент формы, коэф фициент извилистости, коэффициент проницаемости.

огласно современной трактовке структура С материала — это пространственная организация всего вещества материала, характеризующаяся совокупностью морфометрических, геометрических и энергетических признаков и определяющаяся составом, количественным соотношением и взаимодействием компонентов материала [1]. Морфометрические признаки включают размер, форму, характер поверхности структурных элементов и их количественное соотношение, геометрические признаки — пространственную композицию структуры, энергетические — тип структурных связей и общую энергию системы. Таким образом, для керамического материала можно сформулировать, что размер и форма структурных элементов (зерен) и пор определяют морфометрические особенности структуры, а их ориентация в пространстве определяет геометрические признаки или текстуру.

Среди многочисленных методов, применяемых для изучения структуры керамических материалов, наиболее информативна и наглядна растровая электронная микроскопия (РЭМ). Важным преимуществом РЭМ является то, что она дает возможность получать изображение исследуемой структуры и выполнять различные операции по обработке этого изображения и количественной оценке



ее морфометрических и геометрических признаков. Метод позволяет выполнять исследования на небольшом образце в широком диапазоне увеличений от оптических до электронно-оптических. В настоящей статье приведены результаты исследований структуры проницаемой керамики (морфометрических и геометрических ее признаков) из порошков электрокорунда различных фракций с использованием методики компьютерного анализа РЭМизображения для получения количественных характеристик [2].

Для изготовления образцов проницаемой керамики были использованы порошки электрокорунда марок F100, F150, F240, F600 производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск» (по ТУ 3988-064-00224450-94) и технологическая алюмосиликатная связка. Соотношение электрокорунд:алюмосиликатная связка в шихте для формования образцов составляло 85 : 15 (мас. %). В качестве временной технологической связки использовали связку марки КВ 2097 фирмы «Zscimmer&Schwarz GmbH», Германия, которую вводили в количестве 10 мас. % (сверх 100 мас. % к шихте). Опытные образцы готовили методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе под давлением 30 МПа в виде дисков диаметром 40 и высотой 3-5 мм. Образцы обжигали при 1300 °C с выдержкой при максимальной температуре 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния.

Характеристики гранулометрического состава используемых порошков электрокорунда показаны на рис. 1 и приведены в табл. 1



**Рис. 1.** Распределение частиц порошка электрокорунда по размерам (*a* — F 100; *б* — F 150; *в* — F 240; *г* — F 600); *1* — интегральная кривая; *2* — дифференциальная кривая

(лазерный анализатор частиц «Analyzette 22» фирмы «Fritsch GmbH», Германия). Анализ результатов исследования физико-технических свойств порошков позволяет сделать вывод о том, что все четыре выбранных для исследования порошка электрокорунда имеют форму частиц, приближающуюся к изометричной. Микроструктура (со скола образца) пористой проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда различного размера показана на рис. 2 (РЭМ JSM-6490 LV фирмы JEOL, Япония). Все дальнейшие результаты, излагаемые в настоящей статье, основаны на результатах компьютерного анализа микроструктуры проницаемой керамики, полученной при различных увеличениях (от ×500 до ×5000). На основании анализа микроструктуры пористой проницаемой керамики были рассчитаны распределение пор по размерам и коэффициент извилистости поровых каналов для образцов с различным размером кристаллов. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3.

На основании расчетов по распределению пор по размерам можно сделать вывод о том, что для создания перспективных проницаемых материалов необходимо использовать порошки с более узким распределением зерен по размерам. Это позволит создавать материалы с более

размерам				
Образец из электрокорунда	Размер пор D		Категория пор, мкм	
	и доля пор N	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>D</i> <sub>2</sub>	$D_3$
F 100	<i>D</i> , мкм	0,6–2,1	2,1–16,3	16,3–140,5
	N, %	1,3	2,1	96,6
F 150	<i>D</i> , мкм	1,6–2,2	2,2–11,8	11,8–117,6
	N, %	0,1	1,0	98,9
F 240	<i>D</i> , мкм	0,05-0,15	0,15-12,9	12,9-74,6
	N, %	0,7	16,2	83,1
F 600	<i>D</i> , мкм	0,9–1,5	1,5–3,5	3,5-34,9
	N, %	0,2	3,7	96,1

## Таблица 2. Влияние размера кристаллов в проницаемой керамике на распределение пор по размерам

Таблица 3. Зависимость численного значения коэффициентов извилистости поровых каналов в горизонтальном и вертикальном направлениях от размера частиц проницаемой керамики

Образец из электрокорунда	Коэффициент извилистости		
	в вертикальном направлении	в горизонтальном направлении	
F 100	0,68	0,51	
F 150	0,63	0,49	
F 240	0,56	0,49	
F 600	0,53	0,48	



**Рис. 2.** Микроструктура пористой проницаемой керамики (*a* — F 100; *б* — F 150; *в* — F 240; *г* — F 600); красная извилистая линия — поровый канал. ×500

узким распределением пор по размерам, что очень важно для создания фильтрующих элементов, имеющих высокую селективность при разделении различных суспензий. Коэффициент извилистости поровых каналов входит в известное уравнение Ханена – Пуазейля, которое позволяет оценить проницаемость различных материалов [3]. Однако в технической литературе практически не удается найти численные значения этого коэффициента для различных материалов с целью оценки их проницаемости. В проведенной работе получены численные значения этих коэффициентов для керамики определенной структуры. Результаты представлены в табл. 3.

Из анализа численных значений коэффициентов извилистости поровых каналов в вертикальном и горизонтальном направлениях (см. табл. 3) видно, что наблюдается небольшая анизотропия проницаемости в двух направлениях. Причем следует отметить, что коэффициент извилистости поровых каналов у образцов из порошков электрокорунда марок F 100 и F150 несколько выше, чем у образцов из порошков электрокорунда марок F 240 и F 600. Исследованы гистограммы распределения пор по коэффициенту их формы для проницаемых керамических материалов из нескольких узкофракционных порошков электрокорунда. Результаты распределения пор по фактору формы позволяют сделать вывод о том, что в исследованных образцах присутствуют поры различной формы. При этом следует отметить, что в образцах из порошков электрокорунда марок F 100 и F 150 количество щелевидных пор гораздо больше, чем в образцах из порошков электрокорунда марок F 240 и F 600. С позиций гидродинамики, коэффициент трения при протекании жидкостей и газов по круглым каналам меньше, чем при протекании этих же жидкостей и газов по эллипсовидным каналам и в особенности по щелевидным [4].



**Рис. 3.** Вклад пор различного размера в общий коэффициент проницаемости материала: *a* — F100; *б* — F150; *в* — F 240; *г* — F 600

Таблица 4. Влияние размера частиц в проницаемой керамике на открытую пористость и общий коэффициент проницаемости

Образец из электрокорунда	Доля поверхности, занятая порами <sup>*</sup> , %	Коэффициент проницаемости, Д
F 100	32,5	5,7 · 10 <sup>-4</sup>
F 150	34,6	$2,8 \cdot 10^{-4}$
F 240	36,7	$1,7 \cdot 10^{-4}$
F 600	38,1	$8,1 \cdot 10^{-5}$

<sup>\*</sup> Доля поверхности, через которую может протекать жидкость или газ (отношение площади пор к общей площади поверхности, через которую осуществляется протекание жидкости или газа).

Компьютерный анализ микроструктуры проницаемой керамики позволяет получить такую характеристику структуры керамики, как вклад различных по размеру пор в общую проницаемость керамического материала. Результаты анализа показаны на рис. 3. Максимальный вклад в проницаемость керамического материала (см. рис. 3) вносят поры диаметром от 40 до 55 мкм у образцов из электрокорунда марки F 100, диаметром от 25 до 45 мкм — марки F 150, диаметром 20–40 мкм — марки F 240, диаметром 10–17 мкм — марки F 600.

Расход протекающих через единицу поверхности фильтрующего элемента жидкости или газа зависит от доли поверхности, занятой порами (при прочих равных условиях). При этом чем выше эта доля, тем больше будет расход жидкости или газа. Приведенные в табл. 4 результаты расчетов показывают, что с уменьшением размера кристаллов ке-



Рис. 4. Ориентация структурных элементов керамики в пространстве

рамики доля поверхности, занятая порами, увеличивается.

Проведенный морфометрический анализ структуры пористой керамики показывает, что на проницаемость керамики (см. табл. 4) влияет множество факторов. Однако с нашей точки зрения решающее влияние на проницаемость керамики оказывает форма пор.

Помимо морфометрических признаков не менее важными являются геометрические признаки структуры, в частности ориентация структурных элементов в керамическом материале, т. е. его текстура. Одним из наиболее распространенных методов оценки геометрических признаков микроструктуры или ориентации структурных элементов в керамиче-

#### Библиографический список

1. **Осипов, В. И.** Понятие «структуры грунта» в инженерной геологии / *В. И. Осипов* // Инженерная геология. — 1985. — № 3. — С. 4–18.

2. *Соколов, В. Н.* Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растровом электронном микроскопе / *В. Н. Соколов* // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 8. — С. 72–78.

3. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию; пер. с англ. / *М. Мулдер.* — М. : Мир, 1999. — 513 с.

4. **Павлов, К. Ф.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — изд. 8-е, перераб. и доп. / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — Л. : Химия, 1976. — 552 с. ских материалах по РЭМ-изображениям может стать метод градиента интенсивности сигнала [5]. Он основан на оценке локального градиента интенсивности сигнала в каждой точке по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Результаты такого анализа показаны на рис. 4.

Все образцы изготовлены из порошков с одинаковой формой частиц (изометричные частицы). С точки зрения анизотропии структуры керамики эти образцы относятся к классу материалов с достаточно однородной структурой [6]. Это подтверждается полученными численными значениями коэффициента анизотропии структуры. Коэффициент анизотропии структуры  $K_a$  для всех четырех материалов не превышает 15 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

 получены численные значения морфометрических (размер и форма кристаллов и пор, извилистость пористых каналов и др.) и геометрических (ориентация структурных элементов) признаков структуры пористой проницаемой керамики из узкофракционированных порошков электрокорунда;

 полученные результаты показывают, что на проницаемость керамического материала влияет много факторов. При этом авторы настоящей статьи считают, что форма пор является одним из самых существенных факторов.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.2504.2014/Кот 18 июля 2014 г. с использованием оборудования центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

5. *Tovey, N. K.* Quantitative methods for measurement of scanning electron micrograf of soil fabric / *N. K. Tovey, V. N. Sokolov //* in: Int. Soc. For Photogrammetry, XIVth Cong. Hamburg, 1980, z. 3. — P. 154–163.

6. **Трофимов, В. Г.** Грунтоведение. — 6-е изд., перераб. и доп. / В. Г. Трофимов, В. А. Королёв, Е. А. Вознесенский [и др.]; под ред. В. Т. Трофимова. — М.: изд-во МГУ, 2005. — 1024 с. ■

Получено 08.09.15 © Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, В. И. Кошкин, А. А. Васин, М. Н. Кормилицин, Р. А. Новосёлов, А. Д. Смирнов, 2015 г. Д. т. н. В. В. Кузин<sup>1</sup> (), Н. Р. Портной<sup>1</sup>, к. т. н. С. Ю. Фёдоров<sup>1</sup>, В. И. Мороз<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия
- <sup>2</sup> ОАО «Сандвик-МКТС», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

## АНАЛИЗ НАДЕЖНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ПОСЛЕ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ

Экспериментально установлена связь технологических параметров гидроабразивной обработки с морфологией рабочих поверхностей и геометрией пластин ВОК71. Установлено, что гидроабразивная обработка значительно повышает надежность пластин за счет благоприятного изменения морфологии их рабочих поверхностей и лезвия, а также уменьшения радиуса его округления.

**Ключевые слова:** *гидроабразивная обработка (ГАО), оксидно-карбидная керамика, морфология, шероховатость, режущая пластина, износ.* 

#### введение

Важными количественными показателями надежности деталей машин являются их безотказность и наработка до отказа [1]. Именно эти характеристики являются критическими для керамических деталей и инструментов в разных условиях эксплуатации [2-6]. Поэтому конструкторы предпочитают использовать в новых машинах отработанные элементы и функциональные узлы с проверенной надежностью, а технологи — проверенные режущие инструменты из твердого сплава при создании новых технологических процессов в металлообработке. Эти обстоятельства существенно ограничивают применение керамических деталей и инструментов при создании инновационных изделий и процессов. Для изменения этого подхода необходимо решить важную научнотехническую задачу — обеспечить требуемую надежность керамических деталей и инструментов в определенных условиях эксплуатации [7-9].

Эффективным направлением решения этой комплексной задачи является разработка методов управления поверхностным слоем, использование которого способно снизить интенсивность внезапных отказов керамических деталей при эксплуатации за счет уменьшения числа поверхностных дефектов, инициирующих износ и разрушение керамики под действием внешних нагрузок [10]. Методологические подходы к созданию этих методов подробно про-



анализированы в работе [11]. В частности, эти аналитические обзоры определили высокую перспективу струйных методов обработки для управления состоянием поверхности керамических деталей. В работе [10] подробно проанализировано влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики керамических деталей. Однако аналогичных систематизированных данных для гидроабразивной обработки (ГАО) не получено.

Цель работы — изучить влияние ГАО на надежность деталей из оксидно-карбидной керамики под действием экстремальных эксплуатационных нагрузок (на примере режущих пластин BOK71).

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

ГАО четырехгранных пластин из оксидно-карбидной керамики ВОК71 размерами 12,7×12,7×4,76 мм проводили на установке модели 2G Bulldog. Эта установка имеет три камеры (одна — рабочая, две — вспомогательные) и два рабочих стола, попеременно подающихся в рабочую камеру (зона обработки), что обеспечивает беспрерывный цикл обработки. Принципиальная схема ГАО, реализуемая на этой установке, показана на рис. 1, *a*.

Пластины 1 располагают в гнездах кассеты 2, имеющих определенные форму и размеры, что исключает «вылет» пластин из гнезда кассеты при обработке. Кассеты с пластинами устанавливают на рабочие столы 3 во вспомогательной камере установки, а затем подают их в рабочую камеру (рис. 1, б), в которой реализуется процесс ГАО пластин. Гидроабразивная жидкость 4 формируется форсунками 5, наклоненными под углом а к поверхности



**Рис. 1.** Принципиальная схема ГАО на установке модели 2G Bulldog (*a*) и общий вид ее рабочей камеры (*б*)

рабочего стола. Восемь форсунок объединены в форсуночный узел таким образом, чтобы гидроабразивные струи перекрывали всю площадь кассет с пластинами. Вращательное движение рабочего стола  $v_{\rm cr}$  в совокупности с возвратно-поступательным движением форсуночного узла  $s_{\phi}$  обеспечивает равномерную обработку всех рабочих поверхностей (передней 7, задней 8 и упрочняющей фаски 9) и лезвия 10 пластин. После окончания процесса ГАО пластин рабочий стол с кассетой перемещается во вспомогательную камеру, в которой происходят промывка пластин струей жидкости под высоким давлением и их последующее удаление из кассеты.

В настоящем исследовании изменяли время ГАО (т 4, 8 и 12 мин) и давление гидроабразивной струи (*P* 1,5, от 2,5 до 4 ат). В экспериментах оставались неизменными: угол наклона форсунок  $\alpha = 45^{\circ}$ , диаметр сопла форсунки  $d_{\phi} = 3$  мм, расстояние от сопла форсунки до заготовок L = 145 мм, концентрация абразивных частиц в жидкости Q = 11 %, марка абразива белый электрокорунд. Каждый эксперимент дублировали по 3 раза.

Надежность пластин ВОК71 после ГАО определяли по результатам испытаний при продольном точении заготовки из закаленной стали ШХ15 *HRC* 55 на следующем режиме: скорость резания v = 170 м/мин, подача s = 0,05 мм/об, глубина резания t = 0,2 мм. Надежность пластин оценивали следующими характеристиками: среднее  $T_{\rm cp}$ , наибольшее  $T_{\rm max}$  и наименьшее  $T_{\rm min}$  время наработки до отказа; стойкость при износе из задней поверхности  $h_3 0,3, 0,4$  и 0,5 мм, а также диапазон  $\Delta$  изменения времени наработки до отказа, время безотказной работы  $T_1$ . Более подробно эта методика изложена в публикации [13].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микрофотографии передней поверхности и упрочняющей фаски пластин после ГАО свидетельствует о существенном влиянии технологических режимов этой обработки на состояние поверхностного слоя керамики (рис. 2).

Морфология передней поверхности пластины, обработанной при *P* = 1,5 ат (см. рис. 2, *a*), характеризуется «мягким» шагреневым рисунком со сглаженными выступами и ямками, равномерно распределенными по всей поверхности. На передней поверхности имеются следы рисок от шлифования со сглаженными поверхностями, а на упрочняющей фаске эти риски имеют наиболее выраженный вид. На отдельных рисках обнаружены трещины. На лезвии пластины имеются сколы как с острыми кромками, так и со сглаженными поверхностями. Выявлены отдельные абразивные частицы, шаржированные в переднюю поверхность и упрочняющую фаску пластин.



**Рис. 2.** Влияние давления *P* струи на морфологию передней поверхности керамических режущих пластин ВОК71 при τ = 8 мин: *a* - *P* = 1,5 ат; *б* - *P* = 2,5 ат; *в* - *P* = 4 ат

На передней поверхности пластины, обработанной при P = 2,5 ат (см. рис. 2, б), формируется морфологический рисунок, свидетельствующий о более интенсивном абразивном воздействии по сравнению с обработкой при P=1,5 ат. На обработанной поверхности полностью отсутствует направленный рисунок (характерный для исходной поверхности), а следы рисок со сглаженными поверхностями имеются только на упрочняющей фаске. Увеличение размеров выступов и ямок на поверхности керамики, а также более высокая степень ее шаржирования по сравнению с ГАО при P = 1,5 ат свидетельствует о более интенсивной степени абразивного воздействия при повышении давления гидроабразивной струи.

Наибольшую степень абразивного воздействия имеет поверхность пластины ВОК71, обработанная при *P* = 4 ат (см. рис. 2, *e*). Морфология этой поверхности характеризуется сильно развитым шагреневым рельефом с ямками-кратерами значительных размеров, хаотично распределенными по обработанной поверхности, а также большим числом абразивных зерен, шаржированных в поверхность керамической пластины. На упрочняющей фаске пластин ВОК71 также отсутствуют следы рисок, которые крайне негативно влияют на их надежность при эксплуатации.

Результаты измерения параметра *Ra* шероховатости поверхностей и радиуса р округления лезвия пластины ВОК71 после ГАО показаны на рис. З. Видно, что увеличение Р приводит к возрастанию *Ra* и уменьшению р. При увеличении Р с 1,5 до 4 ат при обработке в течение  $\tau = 8$  мин Ra возрастает с 0,16 до 0,21 мкм на передней поверхности и с 0,18 до 0,23 мкм на задней поверхности пластины (см. рис. 3, а). Увеличение времени обработки с 8 до 12 мин приводит к возрастанию Ra передней поверхности с 0,22 мкм при P = 1,5 ат до 0,36 мкм при P = 4 ат, а на задней поверхности — с 0,25 мкм при P = 1,5 ат до 0,39 мкм при P = 1,5 ат. При увеличении Р значение р уменьшается; при увеличении Р с 1,5 до 4 ат



**Рис. 3.** Влияние давления *P* гидроабразивной струи на параметр *Ra* шероховатости передней (1) и задней (2) поверхностей при τ = 8 мин (*a*) и ρ при разном времени обработки

при обработке в течение т = 8 мин р уменьшается с 48 до 41 мкм, а при обработке в течение т = 12 мин — с 23 до 18 мкм (см. рис. 3, б). Установлено, что наибольшие значения р после ГАО не превышают его усредненного значения (р = 54 мкм) до этой обработки, что является очень важным фактором, обеспечивающим уменьшение эксплуатационных нагрузок.

На основе анализа результатов этих исследований приняли решение использовать для дальнейших экспериментов следующий режим ГАО: P = 2,5 ат,  $\tau = 12$  мин, L = 145 мм и  $\alpha = 45^{\circ}$ . Микрофотографии рабочих поверхностей и лезвия пластины ВОК71 после ГАО на этом режиме показаны на рис. 4. Видно, что на этих поверхностях отсутствуют риски, трещины, сколы и области локального разрушения керамики, характерные для исходных пластин.



Рис. 4. Морфология передней поверхности (*a*), задней поверхности (*б*) и лезвия (*в*) пластины ВОК71 после ГАО на режиме *P* = 2,5 ат, τ = 12 мин, *L* = 145 мм и α = 45°



Рис. 5. Влияние времени т эксплуатации пластины ВОК71 до (*a*) и после ГАО (б) на износ  $h_3$  при точении с v = 170 м/мин, s = 0,05 мм/об и t = 0,2 мм

Главной морфологической чертой этих поверхностей является их шагреневый рисунок с мелкими гладкими выступами волнообразной формы. Между тем каждая из этих поверхностей пластины имеет определенные особенности.

Передняя поверхность пластины (см. рис. 4, а) имеет наиболее развитый рельеф с большим числом чередующихся ямок и выступов разного размера (от 0,5 до 15 мкм). Мелкие ямки размерами до 1 мкм хаотично расположены на этой поверхности, а крупные и средние выступы имеют сглаженные формы и окружены ямками, форма которых напоминает протоки. Морфология задней поверхности пластины имеет равномерный рельеф с ярко выраженными поперечными волнами (см. рис. 4, б). На показанном фото хорошо виден шаг образующихся соседних волн, причем поверхность впадин более сглажена, чем поверхность гребней волн. Образование этих волн можно объяснить эффектом технологической наследственности, проявляющимся в большей интенсивности съема материала в областях локального разрушения керамики, которые сформировались при шлифовании. Наиболее позитивно ГАО влияет на лезвие пластины, что проявляется в формировании лезвия с  $\rho = 20 \div 25$  мкм, на котором отсутствуют сколы, образовавшиеся при шлифовании. Морфология поверхности керамики на лезвии (см. рис. 4, в) характеризуется большим числом сглаженных выступов и ямок размерами до 5 мкм. Также на этой поверхности имеются отдельные ямки размерами до 10 мкм, дно которых образовано неразрушенными гранями подповерхностных зерен.

Сравнительный анализ поверхностей пластин после ГАО и ВАО (воздушно-абразивная обработка) показал, что использование в качестве носителя абразивных частиц жидкости имеет определенные преимущества по сравнению с воздухом. Прежде всего, это проявляется в меньшем «разрушающем» воздействии абразивных зерен на поверхность керамики, благодаря чему отсутствует «выбивание» цельных поверхностных зерен из керамического каркаса. Превалирование механизма транскристаллитного разрушения поверхностных зерен и последующее удаление из каркаса их разрушенных фрагментов приводят к формированию поверхности с более сглаженной морфологией. Явление «шаржирования» поверхности при ГАО проявляется в значительно меньшей степени по сравнению с ВАО. Также благоприятное воздействие жидкости проявляется в более эффективном «выносе» отработанных абразивных частиц и разрушенных частиц керамики из зоны обработки, что улучшает шероховатость обработанных поверхностей.

Для оценки надежности пластин ВОК71 после ГАО проведены их соответствующие испытания, в которых использовали по пять исходных и обработанных пластин (режим ГАО при P = 2,5 ат,  $\tau = 12$  мин, L = 145 мм и  $\alpha = 45^{\circ}$ ). Результаты этих испытаний свидетельствуют, что ГАО существенно повышает надежность пластин ВОК71 (рис. 5).

Установлено, что, во-первых, поле семейства кривых т –  $h_{3}$  для пластин после ГАО имеет значительно меньший «размах» по сравнению с аналогичным показателем исходных пластин, причем это сокращение достигается за счет смещения кривой T<sub>min</sub> в сторону большего времени. Во-вторых, из пяти исходных пластин только три оставались в работоспособном состоянии после износа  $h_3 = 0,5$  мм (время их отказа на графике показано значком ×); одна пластина вышла из работоспособного состояния после достижения износа  $h_3 = 0,4$  мм и одна пластина — после достижения износа  $h_3 = 0.3$  мм. Все пластины после ГАО успешно отработали до износа  $h_3 = 0,5$  мм, что позволяет сделать вывод об их более высокой безотказности по сравнению с исходными пластинами.

Установлено, что надежность исходных пластин при точении характеризуется  $T_{\rm cp}$  27,1, 33,1 и 36,6 мин,  $T_{\rm max}$  48, 53,9 и 57,2 мин,

 $T_{\min}$  10,9, 14,4 и 16,6 мин и  $\Delta$  37,1, 39,5 и 40,6 мин до износа  $h_3$  0,3, 0,4 и 0,5 мм соответственно (см. рис. 5, *a*). Пластины после ГАО имели значительно более высокую надежность, что проявляется в увеличении  $T_{\rm cp}$ ,  $T_{\rm max}$ ,  $T_{\rm min}$ , уменьшении  $\Delta$  при разных значениях износа и уменьшении числа внезапных сколов. Например, значения этих показателей составляли  $T_{\rm cp}$ 37,3, 42,3 и 45,9 мин,  $T_{\rm max}$  54,5, 59,4 и 62,4 мин,  $T_{\rm min}$  22,5, 26,1 и 28,7 мин и  $\Delta$  32, 28,8 и 33,7 мин до износа  $h_3$  0,3, 0,4 и 0,5 мм соответственно (см. рис. 5,  $\delta$ ).

Анализ этих результатов показывает, что основной эффект от ГАО заключается в значительном увеличении  $T_{\min}$  (практически в 2 раза), в то время как  $T_{\max}$  повышается только на 10–14 %. За счет этого растет наработка до отказа пластин после ГАО на 25–38 % по сравнению с аналогичным показателем исходных пластин. Коэффициенты, определяемые отношением  $T_{\rm cp}$ ,  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  и  $\Delta$  пластин после ГАО к аналогичным показателям исходных пластин ВОК71, приведены ниже:

$K_{T m cp}$ при $h_3$ , мм		<i>K</i> <sub>Tmax</sub> при <i>h</i> <sub>3</sub> , мм				
0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	
1,38	1,28	1,25	1,14	1,1	1,09	
<i>K</i> <sub><i>T</i>min</sub> при <i>h</i> <sub>3</sub> , мм		$K_\Delta$ при $h_3$ , мм				

<i>K<sub>Tmin</sub></i> при <i>h</i> <sub>3</sub> , мм		<i>К</i> ∆ при <i>h</i> 3, мм			
0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
2,06	1,81	1,72	0,86	0,73	0,83

Видно, что значения коэффициентов  $K_{Tcp}$ ,  $K_{Tmax}$  и  $K_{Tmin}$  при износе  $h_3 = 0,3$  мм значительно превосходят значения этих коэффициентов при  $h_3$  0,4 и 0,5 мм. Это свидетельствует о том, что эффективность ГАО в наибольшей степени проявляется на этапах приработки и нормального износа режущих пластин за счет

#### Библиографический список

1. *ГОСТ 27.002-89.* Надежность в технике. Основные понятия. Термины и определения.

2. **Кузин, В. В.** Исследование процесса высокоскоростного резания керамическими инструментами / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 3. — С. 47-51.

*Kuzin, V. V.* Study of high-speed cutting with ceramic tools / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 3. — P. 40–46.

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

Kuzin, V. V. Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / V. V. Kuzin

изменения качества (модификации) поверхностей пластин. На этапе катастрофического износа пластин эффект от ГАО проявляется в наименьшей степени. В совокупности полученные экспериментальные данные, приведенные в графическом и табличном виде, свидетельствуют о значительном увеличении надежности пластин ВОК71 после ГАО.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рационального режима ГАО, выявленного в результате исследования морфологии и шероховатости рабочих поверхностей, а также радиуса округления лезвия, изготовлена опытная партия пластин BOK71, которую использовали для сравнительных испытаний. В результате проведенных исследований установлено, что ГАО значительно повышает надежность пластин ВОК71 за счет благоприятного изменения морфологии их рабочих поверхностей и лезвия, а также уменьшения радиуса его округления. После ГАО пластины ВОК71 имеют более высокие показатели безотказности и наработки до отказа; среднее время их эксплуатации до износа  $h_3$  0,3, 0,4 и 0,5 мм превышает в 1,38, 1,28 и 1,25 раза соответственно аналогичный показатель исходных пластин. Наибольший эффект от ГАО проявляется на этапах приработки и нормального износа керамических пластин.

\* \* \*

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

// Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24,  $N_{\rm P}$  5. — P. 21–27.

4. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / *М. А. Волосова, В. В. Кузин* // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.

**Volosova, M. A.** Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Metal Science and Heat Treatment. — 2012. — Vol. 54, N 1/2. — P. 41–46.

5. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 8. — С. 73–77.

**Kuzin, V. V.** Performance of channel cutters with ceramic plates in machining quenched steel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. -2013. - Vol. 33,  $N \ge 1. - P.24-28$ .

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

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

7. **Кузин, В. В.** Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. И. Досько, В. Ф. Попов [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46-50.

**Kuzin, V. V.** Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos' $\kappa$ o, V. F. Popov [et al.] / Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, No 9. — P. 20–25.

8. *Кузин, В. В.* Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

**Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. -2010. -Vol. 51,  $\mathbb{N}$  6. - P. 421–426.

9. **Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. *Григорьев, В. В. Кузин* // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.

*Grigoriev, S. N.* Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / *S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin //* Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10. **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.

11. **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, Ne 1, -P. 48-53.

12. **Григорьев, С. Н.** Морфология поверхности высокоплотной керамики после гидроабразивной обработки / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 123–126.

**Grigor'ev, S. N.** Morphology of the surface of a high-density ceramic after hydroabrasive machining / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 164–167.

13. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728–734.

*Kuzin, V. V.* The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 1. Macrolevel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova //* Journal of Friction and Wear. -2014. - Vol. 35, № 6. - P. 505–510.

Получено 05.10.15 © В. В. Кузин, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров, В. И. Мороз, 2015 г.



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

21-25 августа 2016 г.

г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com

УДК 666.76:608.3

## ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



#### КАМЕННОЕ ЛИТЬЕ

Мартынов Н. Н., Вагин В. В., Драгоун П., Мартынова В. Н.

Патент RU 2527408 МПК C04B30/00

Изобретение относится к производству камнелитых изделий и может быть использовано для защиты металлических конструкций и агрегатов в условиях повышенных температур на предприятиях металлургической, химической, горно-обогатительной, энергетической и других областей промышленности. Каменное литье содержит, мас. %: SiO<sub>2</sub> 57,22–55,8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,13-6,0, CaO 21,6-17,4, MgO 14,22-12,0, Na<sub>2</sub>O 3,17-1,2, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,81-0,4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,54-0,5, FeO 0,4-0,1, TiO<sub>2</sub> 0,25-0,1, MnO 0,35-0,1. Отличается тем, что содержит TiO<sub>2</sub>. Каменное литье выдерживает 28-30 теплосмен при перепаде температур 900-20 °С. Предел прочности при сжатии достигает 280 МПа. Использование каменного литья позволит повысить термостойкость и прочность изготовленных из него плит и других фасонных изделий, обеспечить срок их эксплуатации до 10 лет.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»<sup>\*</sup>. — 2014. — № 24.

#### СПОСОБ ВЫБОРА СОСТАВА ТЕРМОСТОЙКОГО КАМЕННОГО ЛИТЬЯ

Мартынов Н. Н., Вагин В. В., Драгоун П., Мартынова В. Н.

Патент RU 2527393 МПК C04B30/00

На диаграмме альбит – анортит – диопсид (Al–An–Di) в поле 1300-Di-1300 °С выбирают фигуративную точку состава термостойкого каменного литья, определяют на диаграмме количественное содержание в этой точке компонентов SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O и делают подбор соответствующего промышленного минерального состава. Затем производят перерасчет, количественно объединяя свободный Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а TiO<sub>2</sub>, MnO и FeO с MgO. После этого по уточненному количественному содержанию SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO и Na<sub>2</sub>O снова определяют на диаграмме фигуративную точку, количественное содержание в этой точке SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O и производят оценку соответствующих ей физико-механических показателей: для точек, расположенных в поле диаграммы Al-An-Di выше линии ликвидуса 1300–1300 °C, состав может быть использован в производстве, для точек ниже линии ликвидуса 1300–1300 °C необходимо подбирать новый промышленный состав. Технический результат изобретения — более точный подбор составов каменного литья с заранее заданными характеристиками с учетом примесей, присутствующих в сырьевых материалах.

Изобретение относится к выбору минерального состава термостойкого каменного литья, работающего в условиях повышенных температур (250–900 °C), которое может быть использовано на предприятиях металлургической, химической, горно-обогатительной, энергетической и других областей промышленности. «Бюллетень». — 2014. — № 24.

#### КЕРАМИЧЕСКАЯ СУСПЕНЗИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С., Кривцова Н.С., Сидоров Д.В., Стороженко П.А., Драчев А.И.

Патент RU 2529685 МПК C04B41/87

Предлагаемая суспензия для создания защитных высокотемпературных антиокислительных покрытий содержит связующее — толуольный раствор органоиттрийоксаналюмоксансилоксана и заполнитель — смесь мелкодисперсных огнеупорных порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %: связующее (толуольный раствор органоиттрийоксаналюмоксансилоксана) 30–50, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14–20, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23–33, SiO<sub>2</sub> — остальное до 100. Технический результат изобретения — повышение термостойкости композитных материалов с покрытием в окислительной атмосфере.

Изобретение относится к области химической промышленности, авиационной и космической техники, в частности к получению керамических суспензий на основе органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов для создания защитных высокотемпературных антиокисли-

<sup>\*</sup> В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

тельных покрытий состава Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> на керамоматричных композитах типа C/C и C//SiC с целью получения высокотермостойких в окислительной атмосфере композиционных материалов.

«Бюллетень». — 2014. — № 27.

#### ОГНЕУПОРНЫЙ БЛОК ДЛЯ СТЕКЛОПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

Алазиа М.

Патент RU 2527947 МПК C04B35/109, C04B35/484

Плавленый огнеупорный продукт имеет следующий средний химический состав, мас. %, в пересчете на оксиды:  $ZrO_2 \ 30-46$ ,  $SiO_2 \ 10-16$ ,  $Al_2O_3 - дополнение до <math>100 \ \%$  (при этом  $Y_2O_3 \ge 50/ZrO_2 \ \mu Y_2O_3 \le 5 \ \%$ ,  $Na_2O + K_2O \ 0,5-4 \ \%$ ,  $CaO \le 0,5 \ \%$ , другие вещества  $\le 1,5 \ \%$ ). Продукт используется в виде огнеупорных блоков массой более  $10 \ kr$ . Форма блока не ограничивается. Технический результат изобретения — получение продукта без дефектов, обладающего устойчивостью к коррозии и образованию пузырей в процессе службы, может быть использовано в стеклоплавильных печах в контакте с расплавленным стеклом.

«Бюллетень». — 2014. — № 25.

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ZrO<sub>2</sub> И SiO<sub>2</sub>

Ивахненко Ю. А., Максимов В. Г., Балинова Ю. А.

<u>Патент RU 2530033</u> МПК C04B35/48

Предложен способ получения керамического волокна на основе ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, включающий приготовление волокнообразующего раствора, содержащего соединение Si(OR)<sub>4</sub> (где R — это алкил или арил), соединение циркония, кислоту и органический растворитель; концентрирование полученного раствора до требуемой вязкости; формование из него волокна и термообработку полученного волокна. В качестве соединения циркония волокнообразующий раствор содержит водный раствор хлористого цирконила и дополнительно включает по крайней мере один прекурсор стабилизатора диоксида циркония, а также водорастворимый полимер. В качестве прекурсора стабилизатора диоксида циркония используют соли металла, выбранного из группы, включающей иттрий, церий, магний, кальций в количестве от 0,25 до 6 мол. % от содержания диоксида циркония. В качестве водорастворимого полимера используют поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, полиэтиленимин, поливинилпирролидон в количестве 2–10 мас. % от суммарного содержания основных компонентов волокнообразующего раствора. В качестве органического растворителя используют этанол, пропанол, ацетон, глицерин, этиленгликоль. Концентрирование волокнообразующего раствора проводят под вакуумом. Технической задачей данного изобретения является создание способа получения волокна на основе диоксидов циркония и кремния, позволяющего получить керамическое волокно на основе  $ZrO_2$  и SiO<sub>2</sub> диаметром менее 20 мкм с требуемым фазовым составом и высокими прочностными характеристиками.

Изобретение относится к способам получения огнеупорных материалов и изделий из диоксидов циркония и кремния и найдет применение при изготовлении высокотермостойких теплозащитных материалов, таких как нити, ткани, нетканые материалы, оплетки и шнуры, а также в качестве упрочнителей композиционных материалов в авиакосмической и других отраслях.

«Бюллетень». — 2014. — № 28.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## **Сегатісь Ехро — выставка по керамике 2016** 26–28 апреля 2016 г. г. Кливленд, США

www.ceramicsexpousa.com
### ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

#### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1-2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по е-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. Авторы могут получить в формате PDF копию своей статьи, которая высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Hose orneynopus», в формате PDF высылается авторам по е-mail.

#### Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- Формат документа до обреза 215 × 300 мм, после обреза: ширина 205 мм, высота 290 мм. Необходимая прибавка (на обрез) по 5 мм со всех сторон.
- Значимые элементы (текст или изображение) должны отстоять не менее чем на 7 мм от края документа (205 × 290 мм).
  Разрешение, необходимое для печати, 300 dpi, формат документа TIF, JPEG, EPS цветовая модель CMYK.

#### **RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES**

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. Both the abstracts and key words should be also presented in English. Bibliographical list should be drawn up in accordance to the standard GOST 7.1-2003. Please don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be presented to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in TIF format (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, CDR, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of DOC format are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to the Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get a copy of the article in PDF format. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye Ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in PDF format.

#### Technical requirements to advertising in the journal «New Refractories» (for every page)

- Format of a document to the edge 215 × 300 mm, after the edge: width 205 mm, height 290 mm. Necessary addition (for the edge) 5 mm on every side.
- Important elements (text or images) should be placed not less than 7 mm from the edge of document (205 × 290 mm). Resolution required for printing is 300 dpi, document format is TIF, JPEG, EPS color model CMYK.



ВНИМАНИЕ!

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

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

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

Редакция

✓ Springer

МИСИС Э МАГНЕЗИ

Информационная поддержка — журналы «Новые огнеупоры», «Сталь» 7-8 АПРЕЛЯ 2016 ГОДА

Москва. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

# Международная конференция ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

Инновационные технологии. Металлургия и высокотемпературные процессы. Огнеупорные и керамические материалы и изделия. Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики. Энергоэффективность металлургических процессов.

НИТУ "МИСиС", 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU



## ООО «БОБРОВСКИЙ КВАРЦИТ»

Производство огнеупорной продукции для черной и цветной металлургии и других отраслей промышленности



РЕКЛАМА

Кварцит дробленый (флюсовый) для черной и цветной металлургии Заполнители огнеупорные Кварцит молотый для индукционных чугуноплавильных и др. печей











ay

TAR

HEAC

115093, Россия, Москва, ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1 телефон: +7 (495) 789-65-31 email: info@keralit.com сайт: www.keralit.com

PEKJAMA