

ОБЗОР РАЗРАБОТОК ПО ОГНЕУПОРАМ

Semler, C. E. Review of Advances in Refractories / C. E. Semler // Interceram Refractories Manual. — 2011. — Vol. 2. — P. 77 – 81. Англ.

<http://www.google.com/patents>

<http://patents.com>

[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1111/\(ISSN\)1551-2916](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1111/(ISSN)1551-2916)

Описаны достижения в области огнеупоров, такие как разработка и улучшение $MgO-Cr_2O_3$ - и $MgO-C$ -изделий; микрокремнезем в глиноземистых огнеупорах; усовершенствование сырьевых материалов; неформованные огнеупоры (бетоны) и т. д. Рассмотрены также последние разработки, включая помол кианита истиранием, наносвязанные $MgO-C$ -огнеупоры, кермет с TiB_2 и материал для фильтра из керамической пены, а также последние патенты США. Обсуждены отдельные темы, которые могут быть значимыми для проведения будущих исследований, включая совершенствование заполнителей, подбор частиц по фракциям (*particle sizing*), поверхность раздела заполнитель – матрица, модель новой микроструктуры, рецилинг отслуживших огнеупоров, высокочистые сырьевые материалы, «гибкие» бетоны (*«bendable» concrete*) и т. д.

Ключевые слова: разработки по огнеупорам, периклазохромитовые огнеупоры с прямой связью, $MgO-C$ -огнеупоры, неформованные огнеупоры, огнеупорные композиты, керамическая пена, титанат алюминия, шпинель, патентная литература.

Огнеупорная промышленность имеет длительную и успешную историю совершенствования технологии огнеупоров в соответствии с непрерывно меняющимися потребностями рынка. Характер огнеупоров значительно изменился с тех пор, когда в качестве сырья использовали только горные породы или только простые методы обработки. В настоящее время наблюдается широкое разнообразие огнеупоров — от простых материалов из горных пород до очень сложных, разработанных на высоком техническом уровне, таких как $MgO-C$ -изделия (содержащие неорганические, органические и металлические компоненты), керметы, леточные массы (содержащие более 15 компонентов), готовые бетонные блоки, усиленные металлическими волокнами, высокотехнологичные (низкоцементные, ультранизкоцементные, бесцементные и саморастекающиеся) бетоны.

ИСТОРИЯ ВОПРОСА

С развитием огнеупоров экономический аспект и важность огнеупорного производства в мире повысились до достаточно высокого уровня, хотя огнеупорные материалы, обеспечивающие прогресс многих отраслей промышленности, широкой публике относительно мало известны. Черная металлургия, безусловно, является самым крупным рынком для огнеупоров, потребляя до 70–75 % годового производства огнеупоров в разных странах. Следует отметить, что производство

стали (а также других материалов) полностью зависит от огнеупоров, поэтому происходит тесное взаимодействие между черной металлургией и огнеупорным производством. Необходимость в улучшении качества огнеупоров возникла вследствие изменений металлургических процессов, касающихся оптимизации срока службы и соотношения затраты: эффективность, минимизации длительности простоя и ремонта, доведения производительности агрегатов до максимума. Из рис. 1 видно, что тепловые агрегаты для выплавки стали менялись от бессемеровских конвертеров до мартеновских печей, а затем до кислородных конвертеров и электродуговых печей. Изменения методов выплавки стали сопровождались многочисленными усовершенствованиями огнеупоров.

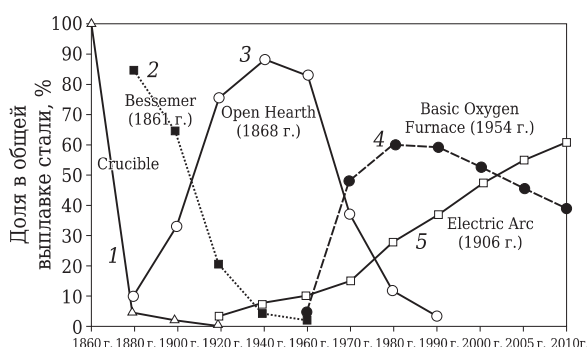


Рис. 1. Динамика изменения методов выплавки стали в США с 1860 по 2010 гг.: 1 — тигли; 2 — бессемеровские конвертеры; 3 — мартеновские печи; 4 — кислородные конвертеры; 5 — электродуговые печи

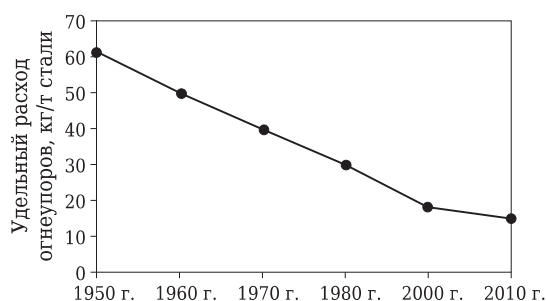


Рис. 2. Динамика изменения удельного расхода огнеупоров в период с 1950 по 2010 г.

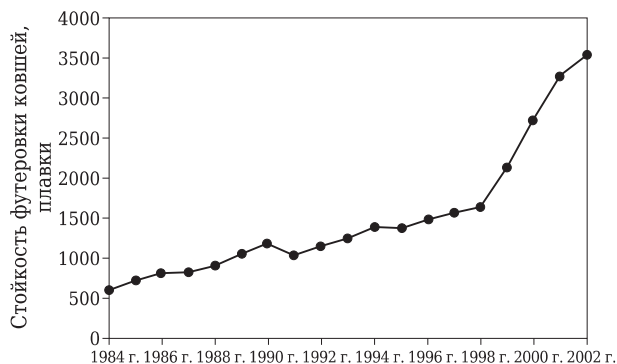


Рис. 3. График, показывающий 490 %-ное повышение срока службы ковшей «торпедо» в одной металлургической компании с 1984 по 2002 г. Изменение дизайна кладки и внедрение ремонта торкрет-бетоном (shotcrete) привели к резкому повышению стойкости футеровки ковшей после 1998 г. [2]

Характеристика изделий $MgO-Cr_2O_3$ [4]

Показатели	Изделия на силикатной связке (60 мас. % MgO)	Изделия с прямой связью (60 мас. % MgO)
Пористость, %	20	16
Предел прочности, МПа:		
при сжатии	29	69
при изгибе	2,8	>10,3
при 1260 °C		

Удельный расход огнеупоров в мире неуклонно снижается начиная с 1950 г. (рис. 2) [1], указывая на то, что для производства стали постоянно разрабатываются все более стойкие огнеупоры.

Увеличение срока службы огнеупоров наблюдается в кислородных конвертерах, ковшах «торпедо», сталеразливочных ковшах, промежуточных ковшах МНЛЗ, гнездовых блоках, пористых пробках и т. д. На рис. 3 показан рост срока службы ковшей «торпедо» в одной металлургической компании с 604 до 3563 наливов (+490 %) в период с 1984 по 2002 г.; рост стойкости сопровождался значительным снижением затрат на огнеупоры и ремонт [2]. Подобные тенденции снижения

наблюдаются и в других отраслях, потребляющих огнеупоры.

Некоторые примеры усовершенствований огнеупоров во второй половине XX века

Говорят, что тот, кто не изучает и не понимает историю, обречен повторять ее. Эта рекомендация важна для огнеупорного производства, чтобы уменьшить время и расходы на переучивание принципов и повторение экспериментов, которые уже проведены и о которых сообщили. Ниже приведено несколько примеров усовершенствований огнеупоров в течение последних 60 лет.

Периклазохромитовые изделия с прямой связью

Проведенные Ламингом (*Laming*) в 1959 г. исследования [3] низкремнеземистых периклазохромитовых изделий, обожженных до 1800 °C, позволили значительно улучшить их микроструктуру за счет усиления прямой связи между хромитовыми и периклазовыми зернами. При этом высокотемпературная прочность изделий с прямой связью была значительно выше, чем у обычных (см. таблицу) [4]. Миками (*Mikami*) [4] назвал эту разработку «одним из наиболее значительных достижений в последние годы». Периклазохромитовые изделия, обычно используемые в стенах и своде мартеновских печей, начали применять во многих других областях.

Микрокремнезем в высокоглиноземистых изделиях

Патент США (*U. S. Patent 3,067,050, 1962 г.*) иллюстрирует важность оптимизации матрицы за счет тщательного подбора ее гранулометрического состава — частичной замены грубозернистой фракции мелкими и сверхтонкими частицами. Свойства огнеупорных изделий с 90 % глинозема были значительно улучшены за счет замены глины пылевидным кварцем (*flint*) и микрокремнеземом (сверхтонкие частицы). Такой состав смеси привел к снижению пористости изделий от 21,1 до 13,2 % и увеличению прочности от 6,4 до 28,3 МПа. Эта разработка — пример существенного улучшения свойств, которое возможно в результате повышенного внимания к зерновому составу огнеупорных смесей, и особенно содержанию тонких и сверхтонких частиц. В дальнейшем важность регулирования зернового состава еще больше повысилась.

Усовершенствования сырьевых материалов

В последние десятилетия постепенно возрастала значимость чистоты, качества и микроструктуры сырьевых материалов. Ламинг (*Laming*) [3] пришел к выводу, что более чистое сырье и высокая температура обжига являлись ключевыми факторами в разработке периклазохромитовых изделий с прямой связью. Наряду с вниманием к чистоте

природного сырья стали очевидны преимущества синтетических сырьевых материалов, особенно в связи с ужесточением условий эксплуатации огнеупоров; потребители нуждались в более долговечных огнеупорах. На рынке появились синтетические сырьевые материалы разных типов (спеченные и плавленые), такие как глинозем, муллит, диоксид циркония, диоксид циркония – муллит, карбид кремния, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO--Cr}_2\text{O}_3$, MgO--CaO , шпинель и т. д. Было установлено, что можно регулировать размер кристаллов сырьевых материалов (от малого к большому) для улучшения эксплуатационных характеристик огнеупоров, таких как коррозионная стойкость. Имеются данные, относящиеся к производству высокочистых огнеупорных оксидов, как, например, получение ультравысокочистых (>99,95 %) субмикронных порошков диоксида циркония со средним размером частиц от 10 до 20 нм из алкоксидов переходных металлов. Порошок уплотняется при значительно более низкой температуре, чем коммерческий диоксид циркония спектрального сорта (99,9 %); об этом процессе сообщил Mazdiyasni [5].

MgO–C-огнеупоры

Периклазоуглеродистые огнеупоры, разработанные для футеровки агрегатов сталеплавильного производства, также привлекли к себе серьезное внимание исследователей. Были детально изучены сырьевые материалы (MgO , графит, углерод, металлические добавки, связки и т. д.) и свойства этих огнеупоров — высокотемпературная прочность, устойчивость к окислению, шлакоустойчивость, термостойкость, теплопроводность, модуль упругости (МОЕ). Периклазоуглеродистые огнеупоры можно рассматривать как сложные композиционные материалы, исследования которых позволили создать широкий сортамент изделий для различных зон футеровки тепловых агрегатов.

Поскольку углерод и графит склонны к окислению, необходимо было обеспечить стабильность и долговечность огнеупоров при службе на воздухе и в кислородной среде. Установлено, что добавка одного или нескольких металлических порошков (Al , Si , Mg , Al--Mg) в композицию MgO--C обеспечивает мощную антиоксидантную защиту. Отмечен также минерализующий эффект, который вызывает значительное повышение высокотемпературной прочности [6].

Можно считать, что MgO--C и другие C-содержащие композиции (глинозем–C, $\text{ZrO}_2\text{--C}$, MgO--доломит--C , глинозем– SiC--C и др.) относятся к одним из наиболее важных из всего класса разработанных огнеупоров.

Неформованные огнеупоры (бетоны и др.)

Кальцийалюминатный (глиноземистый) цемент (calcium aluminate cement — САС) был разработан

в 1923 г.; первый САС-бетон с 15–30 мас. % цемента использовали уже в 1924 г.

Clavaud [7] сообщил о том, что исследования, проводимые примерно с 1960 г., обеспечили разработку бетонов с низким содержанием цемента (low cement content — LCC), которые отличаются повышенной огнеупорностью и улучшенными характеристиками. Ключевой аспект этого развития заключался в том, чтобы бетоны имели свойства на уровне соответствующих формованных огнеупоров или даже лучше. Отличные характеристики, экономия времени и затрат при укладке и дальнейшее развитие ультранизкоцементных (ultra-low cement ULC), бесцементных (no-cement NC), углеродсодержащих и саморастекающихся (self-flow) бетонов наряду с укладкой несколькими методами, включая шоткастинг (shotcasting), или мокрое токретирование, а также использование готовых литых изделий (pre-cast shapes), способствовали значительному росту производства и применения неформованных огнеупоров. Важность развития неформованных огнеупоров можно проиллюстрировать следующим образом: производство неформованных огнеупоров превысило выпуск формованных огнеупоров в Японии уже в 1993 г., и доминирование неформованных огнеупоров продолжается до сих пор. Ниже приведен пример повышения стойкости футеровки ковшей на металлургическом предприятии, работающем на прогрессивном использовании различных бетонов [8]:

Тип бетона	Стойкость футеровки, число наливов
Цирконовый	100
Алюмошпинельный	250
Алюмопериклазовый	370
Алюмопериклазовый (шоткаст)	500

Другие важные разработки (направления развития)

А. Проектирование микроструктуры, включая оптимизацию подбора заполнителя и матрицы, регулирование зернового состава, исследование поверхности раздела матрица – заполнитель и возможных преимуществ заполнителя с покрытием, специально созданные микротрещины и другие технологии.

В. Диаграммы фазового равновесия и термодинамическое программное обеспечение, имеющие большое значение для оценки высокотемпературных характеристик и плавки оксидных и неоксидных огнеупорных композиций; потребность в разработке неоксидных фазовых диаграмм.

С. Существующая тенденция роста использования первичной и вторичной шпинели (MgAl_2O_4) в огнеупорах. Шпинель имеет хорошую устойчивость против коррозии, а также другие высокие эксплуатационные характеристики.

Д. Возможность улучшения эксплуатационных характеристик при введении в шихту одно-

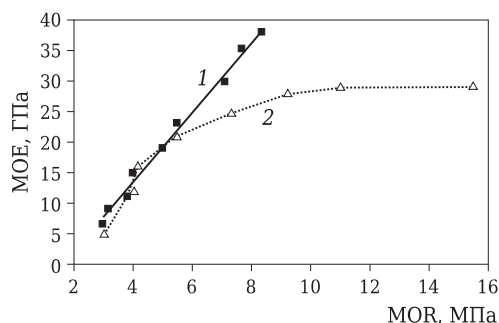


Рис. 4. График, показывающий, что нанотехнологии могут использоваться для изменения соотношения между МОЕ и MOR MgO–C-огнеупоров [10]: 1 — обычный MgO–C-огнеупор; 2 — MgO–C-огнеупор, изготовленный по нанотехнологии

компонентных или многокомпонентных добавок в результате минерализации, образования новых фаз, развития характерных свойств микроструктуры и т. д.

Е. Применение надежных методов испытаний, особенно важных для оценки высокотемпературных свойств огнеупоров.

Г. Имитационное моделирование, выполняемое с помощью сложных компьютерных технологий, для оценки конструкции футеровки, влияния на ее качество условий эксплуатации, а также для анализа напряжений и теплового потока и т. д.

Г. Усовершенствованное оборудование для производства огнеупоров, в том числе высокоинтенсивные (и обогреваемые) миксеры, высокотехнологичные компьютеризированные прессы, печи, роботы.

ПОСЛЕДНИЕ РАЗРАБОТКИ

Последние разработки, касающиеся дальнейшего совершенствования технологии огнеупоров, иногда изменяют устоявшиеся представления о фундаментальных характеристиках материалов. Эти важные разработки подчеркивают основные принципы: «материалы ограничены, а творчество безгранично» и «существуют неограниченные возможности непрерывного совершенствования технологии». Эти принципы могут быть базовыми для молодого поколения специалистов, занимающихся технологиями огнеупоров.

Помол кианита (Al_2SiO_5) истиранием

Брадт (Bradt) [9] сообщил о том, что помол кианита истиранием приводит к значительному снижению его термического расширения. Кианит, обладающий высоким термическим расширением, успешно используется для производства огнеупоров. Однако сейчас установлено, что помол кианита истиранием (при создании тонкодисперсных порошков и наночастиц) приводит к существенному снижению его термического расширения и температуры фазового разложения. Кроме того, это способствует получению более реакционно-спо-

собной формы свободного кремнезема и образованию муллита при более низкой температуре.

Исследования Брадта указывают на возможность успешного проведения работ по обработке других материалов (например, Al_2TiO_5 , ZrO_2 и т. д.).

Наносвязанные MgO–C-огнеупоры

Тамура (Tamura) [10] показал, что фундаментальные характеристики MgO–C-огнеупоров могут быть изменены за счет проектирования их микроструктуры. Существует правило, согласно которому между пределом прочности при изгибе (MOR) и модулем упругости (МОЕ) имеется прямая связь — чем выше MOR, тем выше МОЕ. Это означает следующее: когда повышаются МОЕ и MOR, обычно снижается термостойкость. Однако было установлено (рис. 4), что при проектировании микроструктуры MgO–C-огнеупоров с использованием нанотехнологии можно получить структуру, которая обеспечивает более низкий, чем ожидалось, МОЕ при более высоких значениях MOR. Эта работа подтвердила, что разработана конструкция матрицы, которую можно использовать для получения MgO–C-огнеупоров (и, может быть, других типов огнеупоров) с более высокой прочностью и лучшей, чем ожидалось, термостойкостью.

Разработка огнеупорных композитов

Комплексный и сложный инженерный проект, включающий междисциплинарный вход (*multi-disciplinary input*) и разработку моделирующего испытания на стойкость к эрозии/коррозии, был осуществлен фирмой «Exxon Mobil Research and Engineering Company» [11]. Состав кермета (PQ) (RS), включающий керамическую фазу (PQ) и связующую фазу (RS), где P — металл, выбранный из Al, Si, Mg, Ca, Y, Fe, Mn, элементов групп IV, V, VI и их смесей; Q — оксид; R — базовый металл, выбранный из группы, состоящей из Fe, Ni, Co, Mn и их смесей; S состоит преимущественно из по меньшей мере одного элемента, выбранного из Cr, Al и Si и по меньшей мере одного реактивного смачивающего элемента, выбранного из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Ta, Sc, Y, La и Ce. Содержание керамической фазы (PQ) колеблется в пределах от 55 до 95 об. % от объема кермета и распределяется в связующей фазе (RS) в виде частиц диаметром 100 мкм или более. Составы кермета с оксидом металла пригодны для высокотемпературных применений, требующих высокой устойчивости к эрозии и коррозии.

Получен кермет с TiB_2 с высокой устойчивостью к эрозии/коррозии, успешно замещающий бетон с 80 % Al_2O_3 для крекинг-установок со сжиженным катализатором (*fluidized catalytic cracking units FCCU*) в нефтяной промышленности. Кермет с TiB_2 обеспечил 5-кратное повышение срока службы (что означает снижение непродуктивных простоев) по сравнению с бетоном, содержащим 80 % Al_2O_3 . Успех этой разработки должен

простимулировать других исследователей на создание креативных инновационных материалов для других областей применения.

Разработка керамической пены

Эта разработка показывает, каким образом были использованы имеющиеся знания для полной замены старого стандартного продукта, в результате чего был получен более качественный продукт. В 2010 г. компания «Selee Corp.», США, имела экологическую проблему с одним из своих стандартных продуктов (сетчатой керамической пеной), который представлял собой глиноземистый материал на фосфатной связке для фильтрования алюминия, разработанный в 1974 г. Специалисты компании наблюдали, что в процессе службы некоторые фильтры загорались с образованием фосфида/фосгена, так что пришлось заменить пену стандартного состава фильтрами из пены без фосфатов. При замене заполнителя (глинозем на алюмосиликат) и связки (фосфат на боратное стекло) была получена улучшенная керамическая пена, которая имела такую же или лучшую производительность фильтрации, более низкое термическое расширение и на 25–50 % более длительный срок службы. На сегодняшний день новая пена заменила значительную часть пены с фосфатами.

Патентная литература

Каждый год в разных странах мира выдаются тысячи патентов, поэтому целесообразно изучать патентную литературу, чтобы не отставать от новейших технических разработок и концепций. Несколько примеров недавних патентов США приведены ниже.

- Литые изделия, составы бетонов и методы их производства [12] — дата публикации 2 сентября 2010 г.

Бетон с низким содержанием воды позволяет производить литые изделия и футеровки с повышенными прочностями при изгибе и при сжатии на холоду и сниженной пористостью. В составе бетона используются закрытые (замкнутые) фракции частиц со специфической степенью заполнения и специфическими зазорами в гранулометрическом составе. Состав бетона пригоден для производства огнеупоров. Патентообладатель — компания «**Vesuvius Crucible Company**», США.

- Огнеупоры, предотвращающие отложение глинозема в канале разливочного стакана [13] — дата публикации 6 января 2011 г.

Огнеупоры, предотвращающие отложения глинозема в канале разливочного стакана, содержат огнеупорный заполнитель с 20 мас. % CaO или более и 10 мас. % или более клинкерных частиц с CaO в качестве минеральной фазы. На поверхности частиц клинкера образуется пленка из CaCO_3 , которая выделяет газ CO_2 в результате термического разложения. При этом выравнивается рабочая поверхность стакана и устраняется

налипание глиноземистых включений. Толщина пленки CaCO_3 варьируется в пределах 0,1–5,0 мкм.

- Клинкер алюмината кальция CA (calcium aluminate clinker) как огнеупорный заполнитель с добавкой бария и без нее [14] — дата публикации 19 июля 2012 г.

В изобретении указан состав огнеупорного заполнителя, включающий улучшенный клинкер алюмината кальция с формулой C_nA_x , где C — оксид кальция; A — оксид алюминия; n — целое число от 1 до 12; x — целое число от 1 до 24. Клинкер содержит от 0 до 50 мас. % C_{12}A_7 и источник бария, используемый вместо кальция в алюминат-кальциевом клинкере. Получены огнеупоры и торкрет-массы с улучшенным алюминаткальциевым клинкером. Представлен метод улучшения изоляционных свойств и/или устойчивости футеровки к проникновению расплава в контакте с расплавленным алюминием в процессе производства или транспортировки алюминия.

- SrO-содержащая связка для неформованных огнеупоров (бетонов) [15] — дата публикации 17 февраля 2011 г.

Связка для неформованных огнеупоров содержит компонент $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ или $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Al}_4\text{O}_7$ или вместе с $12(\text{CaO})_z(\text{SrO})_{1-z}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, где $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ и $0 < z < 1$. Эта связка отличается повышенной устойчивостью к эрозии шлаком или расплавленным чугуном.

- Огнеупорный кирпич со сроком службы, эквивалентным стойкости алюмомагнезиевого бетона для сталеразливочных ковшей [16], — дата публикации 10 мая 2011 г. Первоначальный патентообладатель — компания «**Shinagawa Refractories Co.**», Ltd, Япония.

Огнеупорный кирпич изготовлен из глиноземистого и магнезиевого сырья с частицами размерами не более 0,5 мм и содержит Al_2O_3 и MgO в сумме 90 мас. % или более, от 4 до 16 мас. % MgO, от 0,5 до 5 мас. % SiO_2 , Na_2O и K_2O в сумме от 0,3 до 2 мас. %, остальное — неизбежные примеси и Al_2O_3 .

- Производство керамики на основе титаната алюминия [17] — дата публикации 26 мая 2011 г. Первоначальный патентообладатель — компания «**Sumitomo Chemical Company**», Ltd, Япония.

Изобретение описывает процесс производства керамики на основе титаната алюминия или алюмомагнезиевого титаната (*aluminum magnesium titanate*), отличающейся высокой устойчивостью к термическому разложению и небольшим ТКЛР. Процесс включает обжиг стартовой смеси материалов (соединений титана, алюминия, магния и стеклообразной фритты с температурой деформации 700 °C или выше).

БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вышеупомянутые достижения в области огнеупоров содержат лишь немногие темы из обширной совокупности знаний. История показывает, что, без сомнения, огнеупорная промышленность про-

должит идти по пути прогресса, чтобы соответствовать потребностям рынка. Существует широкое разнообразие тем, которые можно было бы обсудить с точки зрения планирования будущих исследований, однако в данном разделе будут рассмотрены только некоторые значимые идеи, которых могли бы дать толчок для будущей деятельности:

- Совершенствование заполнителей, включая новые типы, форму, регулирование размеров кристаллов и характеристик межзеренных границ, выбор типа заполнителя (плавленный против спеченного), покрытия поверхности и т. д.

- Углубленное внимание к зерновому составу и оптимизации матрицы, включая тщательное регулирование крупнозернистого заполнителя с помощью наноматериалов.

- Исследование характеристик поверхности раздела матрица – заполнитель, относящихся к двум представленным выше пунктам. В этой связи могут быть использованы *R*-кривая (кривая сопротивления разрушению) и/или испытания на расщепление клином (*wedge-splitting tests*).

- Дальнейшее применение для исследований оптической микроскопии, поскольку этот метод позволяет наблюдать некоторые характерные особенности, которые могут быть не замечены при проведении только электронно-оптического анализа.

- Изучение биологических структур как модели новых/уникальных микроструктур, которые могут способствовать улучшению свойств огнеупоров. Например, структура раковины моллюска состоит из слоев пластинок CaCO_3 , связанных тонким слоем протеина; эта структура обладает работой разрушения, по меньшей мере на порядок большей, чем у наилучшей структуры огнеупора.

- Расширение применения технологии рециклинга огнеупоров в связи с усиливающимися ограничениями по наличию и стоимости огнеупорного сырья. Существенный аспект этого процесса — убедить потребителя в том, что огнеупоры, содержащие повторно используемый материал, имеют хорошее качество и успешно работают в разных областях.

В литературе содержится большой массив информации о материалах и процессах, которая может представлять интерес для разработчиков и производителей огнеупоров. Следует отметить следующие статьи:

1. MgAl_2O_4 — шпинель, синтезированная высокоэнергетическим шаровым помолем и реакционным спеканием [18]

Бременским университетом, Германия, изучен новый процесс получения алюмомагнезиевой шпинели, предусматривающий использование смешанного порошка из MgO и металлов ($\text{Al} - 3 \text{ мас. \% Mg}$). Был применен интенсивный помол в шаровой мельнице, который способствует

образованию частиц нового порошка как композита при тесном контакте обоих компонентов. Новая конфигурация частиц значительно повлияла на процесс реакционного спекания, который приводит к получению однофазной шпинельной микроструктуры при умеренных температурах ($< 1400^\circ\text{C}$). Длительность оптимизированного помола порошкообразной смеси определялась завершением реакции исходных порошков с образованием шпинели в процессе спекания. Более короткий помол привел к незавершенным реакциям, а более длительный — к загрязнению продукта.

2. Графит со шпинельным покрытием для углеродсодержащих бетонов [19]

Работа выполнена на факультете химической технологии Университета Калькутты, Индия. Устойчивость к окислению и смачиваемость водой чешуйчатого графита были существенно улучшены в результате образования тонкой золь-гель пленки из алюмомагнезиевой шпинели (MgAl_2O_4) на поверхности чешуек. Гидрозоль (коллоидная водная суспензия) был синтезирован из более дешевых исходных реагентов, а образование шпинели было изучено с помощью сканирующей электронной микроскопии (*scanning electron microscopy — SEM*), дополненной энергодисперсионным спектральным анализом.

После простой процедуры смешивания, сушки (110°C) и последующей кальцинации (550°C) частицы графита с покрытием были просеяны до размеров менее 75 мкм. Покрытие порошка содержало 1,5 мас. $\% \text{MgAl}_2\text{O}_4$, что существенно повысило устойчивость к окислению (испытание проведено при 600, 900 и 1200°C) и смачиваемость водой. Приблизительная (1:2) стехиометрия ($\text{Mg}:\text{Al}$) в составе покрытия была подтверждена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Бетоны, изготовленные из этого графита, отличались улучшенными показателями кажущейся плотности и открытой пористости по сравнению с бетонами, содержащими графит без покрытий. Добавка воды была снижена наряду с содержанием антиоксидантов. Это способствовало также повышению устойчивости к основному шлаку при сохранении графита в составе огнеупора.

3. Полые сферические Ti–Al–C-кластеры, полученные синтезом в процессе горения [20]

Полые сферические Ti–Al–C-кластеры были изготовлены синтезом в процессе горения (*combustion synthesis*) на воздухе с привлечением механической активации. Работа проведена китайскими специалистами из Технического института физики и химии (Китайская академия наук) и из Государственной лаборатории новой керамики и тонкой обработки Университета Циньхуа (Tsinghua University). Кластеры имеют двухслойную структуру оболочки, в которой наружный слой состоит из тройной фазы Ti–Al–C, а внутренний содержит зерна TiC. Обсуждены проведение

реакции и микроструктура в процессе реакции горения. Считается, что присутствие Ti–Al-расплава важно для образования полых сферических кластеров.

4. Гидротермический синтез глиноземистых чешуек (пластин), подобных лепесткам [21]

В Центральном институте исследований стекла и керамики, г. Калькутта, Индия, глиноземистые чешуйки (пластины) в форме лепестков получены гидротермической реакцией при 170 °C в течение 6 ч из исходных материалов на водной основе. Гелевые частицы подверглись кальцинации при 550–1200 °C. Гелевые и кальцинированные частицы были исследованы с помощью дифференциального термического анализа (*differential thermal analysis* — DTA), термогравиметрии (*thermogravimetry* — TG), дифракции рентгеновских лучей (*X-ray diffraction* — XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (*Fourier transform infrared spectroscopy* — FTIR), определения удельной поверхности по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (*Brunauer — Emmett — Teller — BET — surface area*) и сканирующей электронной микроскопии. Кристаллизация глинозема была подтверждена исследованиями DTA и XRD. Результаты XRD показали, что частицы бёмита образовывались в только что изготовленных образцах, в то время как γ -глинозем продолжал существовать до 800 °C, после чего при 1000–1200 °C появлялся θ -глинозем. Характеристики вибраций Al–O в полиморфных модификациях глинозема изучали с помощью FTIR. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила образование глиноземистых чешуек (пластин) в форме лепестков совместно с глиноземистыми наностержнями.

5. Простой метод получения наноструктурированных алюминатных покрытий [22]

На кафедре инженерной керамики в Институте Йозефа Стефана, г. Любляна, Словения, разработан простой метод получения наноструктурированных алюминатных покрытий, основанный на гидролизе порошка нитрида алюминия. Покрытия успешно были нанесены на керамическую основу из спеченного тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 (Y-TZP). Нанокристаллическое покрытие, образовавшееся с использованием этого метода, состоит из γ -AlOOH (бёмита) в форме взаимосвязанных пластинок толщиной 6 нм и длиной 240 нм. В процессе последующей термообработки в диапазоне от 900 до 1200 °C это покрытие трансформировалось в различные переходные формы глинозема без заметных изменений в морфологии.

6. Легированные хромом форстеритовые наночастицы, синтезированные пиролизом при плазменном распылении [23]

Лаборатория неорганических материалов «Toyota Central R&D Laboratories Inc.» и Технологический институт, г. Тойота, Япония, исследова-

ли синтез наночастиц легированного хромом форстерита ($Mg_2SiO_4:Cr$) путем пиролиза при плазменном распылении (*flame spray pyrolysis* — FSP). Были оценены морфология, кристаллическая фаза и фотолюминесценция продуктов. Получены наночастицы кристаллической структуры $Mg_2SiO_4:Cr$ диаметром в несколько десятков нанометров, хотя существовало небольшое количество субмикронных частиц и непрореагировавшей фазы MgO. Порошкообразный продукт показал сигналы электронно-спинового резонанса (*electron-spin resonance signals*) от Cr^{4+} и фотолюминесценцию, типичную для Cr^{4+} в Mg_2SiO_4 ; это свидетельствует о том, что часть ионов Cr^{4+} была размещена в узлы Si^{4+} при FSP.

С другой стороны, было исследовано влияние избыточной добавки SiO_2 на структурные и оптические характеристики $Mg_2SiO_4:Cr$. Добавка избытка SiO_2 до 20 мол. % не влияла на эти характеристики. Дальнейший рост избытка SiO_2 (60–100 мол. %) усилил образование аморфной фазы и привел к эмиссии из Cr^{3+} в аморфной фазе в дополнение к эмиссии из Cr^{4+} в Mg_2SiO_4 .

7. Образование наночастиц $Al_2O_3 \cdot TiC$ -композиата из материалов с углеродистым покрытием [24]

Исследование по этой теме проведено на факультете машиностроения и энергетических процессов в Университете Южного Иллинойса, г. Карбондейл, США, при поддержке Министерства энергетики США.

В работе изучено образование наночастиц композиата глинозем — карбид титана (Al_2O_3-TiC) из покрытой углеродом смеси диоксид титана — алюминий (TiO_2-Al). Смесь TiO_2-Al с углеродистым покрытием в сравнении со стандартными смесями изменяла механизм реакции, позволив изготовить высококачественные нанопорошки Al_2O_3-TiC . Данные, полученные при средних температурах, показывают, что эти продукты образуются через Ti_2O_3 и Al_3Ti . TEM-изображения (TEM — *просвечивающая электронная микроскопия*) Al_2O_3-TiC -порошков показали малый размер частиц (50–100 нм) и их узкое распределение по размерам.

8. Частицы плавного корунда с покрытием [25]

Частицы плавного корунда покрываются слоем титаната алюминия, который образуется путем нанесения титансодержащего соединения на поверхность частиц плавного корунда и последующего обжига для осуществления реакции между титансодержащим соединением и корундом.

Первоначальный патентообладатель — компания «Showa Denko K. K.», Япония.

9. Исследователи строительных бетонов разработали «гибкие» бетоны («*bendable concrete*») [26], которые выглядят как обычные бетоны, но имеют способность к самовосстановле-

нию (*self-healing capabilities*). Они в 500 раз более устойчивы к растрескиванию и на 40 % легче (по массе), чем обычные бетоны. Эта разработка может быть полезна для создания новых огнеупорных бетонов.

Библиографический список

1. **Lee, W. E.** Challenges and Opportunities for the Refractories Industry — An Academic Perspective / *W. E. Lee* [et al.] // *Proceedings IREFCON'10, Kolkata*. — 2010. — С. 7–17.
2. **Ito, S.** Technical Development of Refractories for Steel-making Processes / *S. Ito, T. Inuzuka* // *Nippon Steel Technical Report*. — 2008. — Vol. 98. — С. 63–69.
3. **Laming, J.** Recent Work on Chrome-Magnesite Brick / *J. Laming* // *Refractories Journal*. — 1959. — № 3. — С. 116–120.
4. **Mikami, H.** Direct-Bonded Brick in Electric Furnace Walls / *H. Mikami* // *Proceedings, Electric Furnace Conference*, 1963. — С. 49–57.
5. **Mazdiasni, K. S.** Preparation of Ultra-High-Purity Submicron Refractory Oxides / *K. S. Mazdiasni, C. T. Lynch, J. S. Smith* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1965. — Vol. 48, № 7. — С. 372–375.
6. **Hart, R.** Magnesite-Carbon Brick for Steelmaking / *R. Hart, D. Michael* // *Proceedings: 5th Intl. Iron & Steel Congress*, Washington, D. C., 1986. — № 69. — С. 171–175.
7. **Clavaud, B.** 15 Years of Low Cement Castables in Steelmaking / *B. Clavaud* [et al.] // *Proceedings: 1st Intl. Conf. on Refractories*, Tokyo, Japan, 1983. — С. 589–606.
8. **Nakamura, R.** The Current Status of Casting Steel Ladles in Japan / *R. Nakamura, T. Kaneshige* // *Proceedings: 82nd Steelmaking Conference*, Chicago. — 1999. — С. 267–278.
9. **Bradt, R. C.** Nano-milling of the sillimanite mineral, kyanite, and its reactions with alumina to form mullite / *R. C. Bradt, J. Aguilar-Santillana, H. Balmori-Ramirez* // *Journal of Ceramic Processing Research*. — 2005. — Vol. 6, № 4. — С. 271–275.
10. **Tamura, S.** Effect of Small Quantity Additives on the Properties of Nano-Tech Refractories / *S. Tamura* [et al.] // *Taikabutsu Overseas*. — 2009. — Vol. 29, № 2. — С. 144.
11. **U. S. Patent 7,544,228 (2009).** Large particle size and bimodal advanced erosion resistant oxide cermets ; дата выдачи патента (Date of Patent) : Jun. 9, 2009 ; регистрационный номер заявки Appl. No. : 11/639,692 ; дата регистрации : Dec. 15, 2006.
12. Номер публикации патента США (Patent Application) 2010/0222201. Cast bodies, castable compositions, and methods for their production ; дата подачи заявки (Filed on) August 28, 2008 ; опубликована September 2, 2010 // patents.com/us-20100222201.html.
13. Номер публикации патента США 2011/0003679 A1. Anti-alumina-buildup refractories for casting nozzles ; заявлен : August 19, 2003 ; дата публикации : January 6, 2011.
14. CA (Calcium Aluminate Clinker). As a refractory aggregate with and without Ba addition ; дата публикации :

10. Следует рассмотреть применение в производстве огнеупоров и обработке сырьевых и повторно используемых материалов **методов микроволнового и плазменного нагрева**, а также систем термического напыления.

- 19 июля 2012 г. ; номер заявки : 13/357,731 ; номер публикации заявки : US 2012/0180703 A1, заявлен : 25 января 2012 г.
15. SrO-containing binder for monolithic (castable) refractories ; дата публикации : 17 февраля 2011 г. ; номер публикации заявки : US 2011/0039683 A1 ; подача заявки : 27 октября 2008 г.
16. Refractory brick with durability equal to alumina-magnesia castable for steelmaking ladles ; выдан : 10 мая 2011 г. ; номер патента США : 7939458 ; заявлен : 24 ноября 2006 г. ; номер заявки : 12/094,938.
17. Process for producing Aluminum Titanate-based ceramics ; дата публикации 26 мая 2011 г. ; номер заявки : 12 / 994,601 ; номер публикации : US 2011/0124484 A1 ; заявлен : 17 июня 2009 г.
18. **Henkel, L.** MgAl₂O₄ — spinel synthesized by high-energy ball milling and reaction sintering / *L. Henkel, D. Koch, G. Grathwohl* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 92, № 4. — С. 805–811.
19. **Sunanda Mukhopadhyay.** Spinel-coated graphite for C-containing castables / *Sunanda Mukhopadhyay, Sarbasree Dutta, Sheikh A. Ansar* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 92, № 8. — С. 1895–1900.
20. **Liu, G.** Hollow spherical Ti–Al–C clusters prepared by combustion synthesis / *G. Liu, J. Li, Y. Yang, K. Chen* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 92, № 10. — С. 2385–2387.
21. **Naskar, M. K.** Hydrothermal synthesis of petal-like alumina flakes / *M. K. Naskar* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 92, № 10. — С. 2392–2395.
22. **Krnel, K.** A simple method for preparation of nano-structured aluminate coatings / *K. Krnel, A. Kocjan, T. Kosmac* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 92, № 10. — С. 2451–2454.
23. **Tani, T.** Chromium-doped forsterite nano-particles synthesized by flame spray pyrolysis / *T. Tani, S. Saeki, T. Suzuki, Y. Ohishi* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 90, № 3. — С. 805–808.
24. **Kaga, H.** Formation of Al₂O₃–TiC composite nano-particles from carbon-coated precursors / *H. Kaga, R. Koc* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 90, № 2. — С. 407–411.
25. Coated, fused alumina particles : U. S. Patent 5,633,084 ; May 27, 1997 [<http://www.google.com/patents/US5633084>].
26. **Hankle, W.** Bound for New Frontiers / *W. Hankle* // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2010. — Vol. 89, № 4. — С. 20, 21. ■

Получено 22.12.12
Пер. **И. Г. Очагова**
(ОАО «Черметинформация»), 2013 г.