

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), Е. М. Гришпун², А. М. Гороховский²,
П. В. Дякин¹

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

² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 12-2. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов*

Сталеразливочные кварцевые огнеупоры с керамобетонной структурой, производимые ОАО «Динур», характеризуются пониженной пористостью, высокими термостойкостью и стойкостью в службе. В процессе сопоставительных заводских испытаний на НТМК и НЛМК с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Везувиус» кварцевые стаканы и трубы по стойкости не уступали импортным огнеупорам. По центробежной технологии получена и прошла промышленные испытания опытная партия высокоглиноземистых стаканов (ВКВС муллита + заполнитель на основе корунда и SiC). Применительно к технологии керамобетонных масс и изделий в системах $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ и $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ суспензии плавленного кварца являются эффективным компонентом, вводимым в состав мелющей загрузки при мокром измельчении ВКВС высокоглиноземистого состава. Разработаны технологии получения ВКВС и разных типов керамобетонов кремнеземистых составов на основе плавленного кварца, кварцитов и кварцевого песка, боя динасовых огнеупоров. Методом вибролитья в металлических формах на основе плавленного кварца получены керамобетоны исходной пористостью 10–12 %.

Ключевые слова: плавленный кварц, ВКВС, керамобетоны, сталеразливочные огнеупоры, центробежное формование, жесткофиксированный каркас (ЖФК), технология InfilCast, зернистый заполнитель.

СТОЙКОСТЬ В СЛУЖБЕ КВАРЦЕВЫХ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Стойкость в службе как кварцевых погружаемых стаканов, так и теплозащитных труб определяется не только их структурой, пористостью и другими характеристиками, но и химическим составом разливаемой стали. Неоднократно было установлено [1, 3, 4, 8, 18, 19, 36, 37], что на эксплуатационные характеристики кварцевых сталеразливочных огнеупоров доминирующее влияние оказывает содержание Mn в разливаемой стали, так как аморфный SiO_2 (кварцевое стекло) под действием марганца восстанавливается до кремния по реакции $2Mn + SiO_2 \rightleftharpoons 2MnO + Si$. Под влиянием агрессивного

воздействия MnO в системах SiO_2-MnO и $SiO_2-MnO-FeO$ образуются относительно легкоплавкие соединения [1, 13] с температурой плавления в пределах 1250–1370 °С, что существенно ниже температуры стали в промежуточном ковше (1540–1580 °С). Это приводит практически к однозначной зависимости между содержанием Mn в стали и скоростью коррозии кварцевых сталеразливочных стаканов. Так, согласно данным [42] при увеличении содержания Mn в стали от 0,6 до 1,2 % степень износа кварцевых сталеразливочных стаканов возрастает в 5 раз.

Износ сталеразливочного стакана обусловлен не только внутренней эрозией, но и наружной за счет воздействия шлака в кристаллизаторе (рис. 7). Шлак при этом образуется из теплоизолирующей шлаковой смеси и выделившихся неметаллических включений. Материал стакана при службе превращается в кристаллит и характеризуется достаточно высокой шлакоустойчивостью. В случае кислых и нейтральных шлаков кварцевые сталеразливочные стаканы при разливке сталей, раскисленных алюминием, имеют большую шлакоустойчивость, чем корундографитовые. В зависимости от химического состава шлака и разливаемой

* Окончание. Части 1–12-1 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1, 5, 6, 8, 9 и 10 за 2021 г.



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

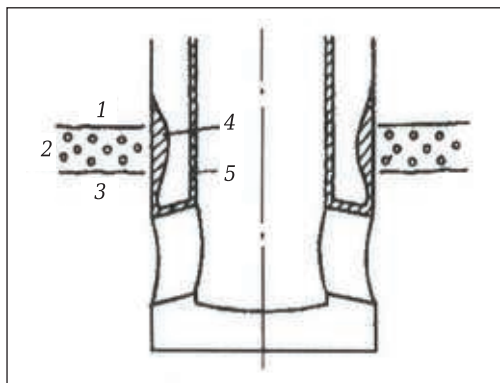


Рис. 7. Характер износа кварцевых погружаемых стаканов: 1 — воздух; 2 — шлак; 3 — металл; 4 — наружный износ (шлаковый пояс); 5 — внутренний износ

стали относительная доля шлакового разъедания составляет 20–50 % общего износа кварцевого стакана при эксплуатации.

Обобщающие данные по влиянию содержания Mn в разливаемой стали на показатели общего износа (разъедание канала и шлаковый износ) кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов по данным [1, 37] показаны на рис. 8. Проанализированы как данные испытаний в службе кварцевых стаканов производства Первоуральского динасового завода (в разные годы и разного качества), так и данные по аналогичным стаканам других производителей, в том числе зарубежных [1, 42]. Общий характер зависимости состоит в росте скорости износа по мере увеличения содержания в стали Mn. Так, при содержании Mn 0,4 и 1,0 % показатели износа могут различаться в 2,5 и 1,8 раза соответственно. Однако при одинаковом содержании Mn в стали скорость износа может различаться в достаточно широком интервале. При прочих равных условиях (химический состав стали) удельный износ сталеразливочных кварцевых стаканов в значительной степени зависит от свойств и структуры материала. В частности, минимальным износом характеризуются центробежно-формованные

стаканы с керамобетонной структурой производства Первоуральского динасового завода. Например, при разливке стали ЗСП (0,65 % Mn) на НТМК общий удельный износ отдельных стаканов не превышал 0,2 мм на 10 т стали. Это позволяло разливать 6–8 плавков при общей продолжительности службы 8–10 ч. При разливке марганцовистых сталей (1,35 % Mn) на четырехручьевой МНЛЗ Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) достигнута стойкость кварцевых керамобетонных стаканов 3–4 плавки (до 150 т стали) [37].

На стойкость кварцевых сталеразливочных стаканов существенно влияют их общая пористость и особенно поровая структура. Минимальная стойкость характерна для стаканов со структурой, имеющей крупные поры (диаметром > 5 мкм), которые, как известно, проницаемы для шлаков и стали. Повышенная стойкость в службе огнеупоров, полученных на основе ВКВС, обусловлена в основном их тонкокапиллярным строением. Оно определяется как характеристикой зернового состава (прежде всего присутствием в ВКВС сверхтонких частиц), так и низкой общей пористостью материала. Максимальный диаметр пор в материале стаканов составляет 0,2–2 мкм [13]. Определенная доля пор имеет диаметр менее 0,02 мкм. Значительно влияет на износ и ресурс службы кварцевых сталеразливочных огнеупоров ряд технологических факторов, в частности температура и скорость разливаемой стали, а также тип МНЛЗ. Например, при прочих равных условиях большая стойкость стаканов (по массе разлитой стали) достигается на двухручьевой МНЛЗ, чем на четырехручьевой. Это обусловлено увеличением продолжительности пребывания стакана в контакте с металлом в последнем случае (примерно в 2 раза). Практика применения сталеразливочных стаканов на металлургических заводах России показывает очень большой разброс в показателях тоннажа разливаемого металла. Кроме проанализированных факторов в большей мере

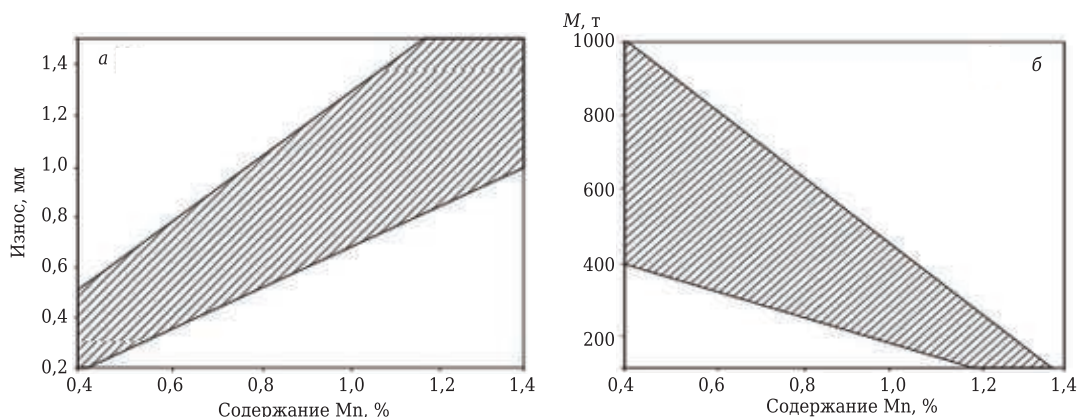


Рис. 8. Области износа кварцевых стаканов в расчете на 10 т стали (а) и потенциального ресурса M их службы (б) в зависимости от содержания в стали Mn

это определяется разными технологическими (металлургическими) причинами, которые приводят к тому, что из службы удаляются работоспособные стаканы со значительной остаточной толщиной стенки. На основе данных рис. 8, а рассчитан потенциальный ресурс службы сталеразливочных стаканов (см. рис. 8, б). Расчет выполнен из предположения, что «срабатываемая» при службе толщина стакана в шлаковом поясе составляет 20 мм. Этот показатель для стаканов с исходной толщиной стенки 25–30 мм является оптимальным. При равном содержании Mn в разливаемой стали потенциальный ресурс службы может существенно различаться (по аналогии с данными рис. 8). При применении кварцевых стаканов высшего качества в оптимальных условиях эксплуатации можно достичь их достаточно высокой стойкости при разливке стали с содержанием Mn вплоть до 0,8–1,0 % [1, 13, 14].

Это предположение было подтверждено продолжительными промышленными испытаниями [37] улучшенных кварцевых стаканов производства Первоуральского динасового завода при разливке стали с содержанием Mn 0,8–1,0 %. Химический состав шлакообразующей смеси для кристаллизатора, %: CaO 32,1, SiO₂ 29,3, Al₂O₃ 6,5, MgO 4,0, R₂O 6,0, Fe 8,0, C 9,6. Расход шлакообразующей смеси на 1 т стали 0,6 кг. Глубина погружения в кристаллизатор кварцевых стаканов 352 мм. При разливке стали на четырехручье МНЛЗ достигнута стойкость кварцевых стаканов 6–8 плавов (500–600 т стали). В ряде случаев остаточная толщина стенки была значительной. Разница между кварцевыми и корундографитовыми стаканами, которые испытывали одновременно, заключалась в характере износа: для корундографитовых характерен значительный наружный износ по шлаковому поясу и незначительный внутри, для кварцевых — наоборот. Кроме того, корундографитовые стаканы при разливке стали, раскисленной Al, часто зарастали. Аналогичные кварцевые огнеупоры весьма эффективны также при разливке цветных металлов [1, 13].

О значительном и пока еще не реализованном ресурсе кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов и защитных труб с керамобетонной структурой свидетельствуют данные их сопоставительных промышленных испытаний с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Везувиус» [1, 14, 18, 19]. Испытания кварцевых погружаемых стаканов проводили на НТМК параллельно с обычно применяемыми корундографитовыми стаканами фирмы «Везувиус» [13, 18]. Для повышения термостойкости и снижения теплопроводности конструкция последних корундографитовых стаканов предусматривает наружную волокнистую теплозащитную оболочку, а для повышения шлакоустойчивости — наружное кольцо из ZrO₂.

Перед установкой в кристаллизатор обязательен их разогрев до 1000–1100 °С (не менее 1 ч).

Испытания прямооточных кварцевых стаканов проводили на четырехручье МНЛЗ. Разливали сталь марок К768 (Mn 0,8–0,9 %) и 20ТР (Mn 0,35–0,65 %). Число серийно разливаемых плавов в одном промежуточном ковше 7–8. Масса одной плавки 155 т. Скорость разливки стали марки К768 0,45–0,55 м/мин, марки 20ТР 0,50–0,55 м/мин. Температура стали в промежуточном ковше при разливке стали марки К768 1490–1510 °С, марки 20ТР 1540–1550 °С. При разливке этих марок сталей была достигнута требуемая стойкость кварцевых погружаемых стаканов (7–8 плавов), что соответствует 270–310 т металла, разлитого через один стакан. При этом продолжительность службы стаканов составляла 8–10 ч. Характерный износ кварцевых стаканов — размывание внутренней поверхности при незначительном износе по шлаковому поясу; у стаканов фирмы «Везувиус» наблюдались износ по шлаковому поясу и затягивание канала. Глухонные (с керамобетонным дном) кварцевые стаканы испытывали на двухручье слябовой МНЛЗ криволинейного типа (размеры кристаллизатора 1515×240 мм) при разливке стали марок 2СП и 3СП. Химический состав шлакообразующей смеси для кристаллизатора, %: CaO 32,1, SiO₂ 29,3, Al₂O₃ 6,5, MgO 4,0, R₂O 6,0, Fe 8,0, C 9,6. Расход шлакообразующей смеси 0,6 кг/т стали. Глубина погружения в кристаллизатор кварцевых стаканов 352 мм, стаканов фирмы «Везувиус» 315 мм. Подробные данные по этим испытаниям приведены в таблице статьи [18]. Из нее следует, что кварцевые погружаемые стаканы обеспечивали непрерывную безаварийную разливку от 3 до 6,5 плавки стали (530 т) с содержанием Mn до 0,65 %. При этом пониженная стойкость стаканов (3–5 плавов) не была связана с их износом («металлургические» причины прекращения разливки). Изделия после службы имели достаточно большую толщину стенки, свидетельствующую о резерве их службы. Основной вид износа — размывание канала и сталевыпускных отверстий. При общем износе, составляющем 0,030–0,035 мм/т стали, в зависимости от марки стали доля износа в шлаковом поясе 20–30 %. У корундографитовых стаканов фирмы «Везувиус», обеспечивающих сравнимую с кварцевыми стаканами стойкость, основные причины прекращения службы — затягивание канала и сталевыпускных отверстий неметаллическими включениями, а также износ в шлаковом поясе, составляющий в среднем 0,030 мм/т стали [13, 18].

Сопоставительные испытания теплозащитных труб были проведены в кислородно-конвертерном цехе № 1 НЛМК на МНЛЗ № 4 и 6 в период с 1 по 7 июля 2004 г. [13, 19]. В этом цехе для защиты струи металла от вторичного окисления на участке сталеразливочный ковш — промежуточный ковш применяют как кварцевые трубы ТКБ-38.05

производства ОАО «Динур», так и аналогичные корундографитовые изделия марки ВД 19315 фирмы «Везувиус». Кварцевые трубы производят методом центробежного литья по керамобетонной технологии в соответствии с лицензией НВФ «Керамбет-Огнеупор» (рис. 9). Эта технология позволяет получить материал пониженной пористости. Несмотря на высокое содержание зернистого заполнителя (55–60 %) материал характеризуется равномерной тонкокапиллярной структурой, не проницаемой для расплавов [1, 13, 37]. При изготовлении опытной партии (40 труб) были ужесточены технологические параметры, что позволило снизить пористость изделий до 11–12 %. Кроме того, были изменены толщина и геометрия стыковочной части трубы (рис. 10), чтобы избежать разрушения изделий в этой зоне, отмечавшегося ранее. В процессе испытаний эксплуатацию за-



Рис. 9. Кварцевая защитная труба в эксплуатации на ММК

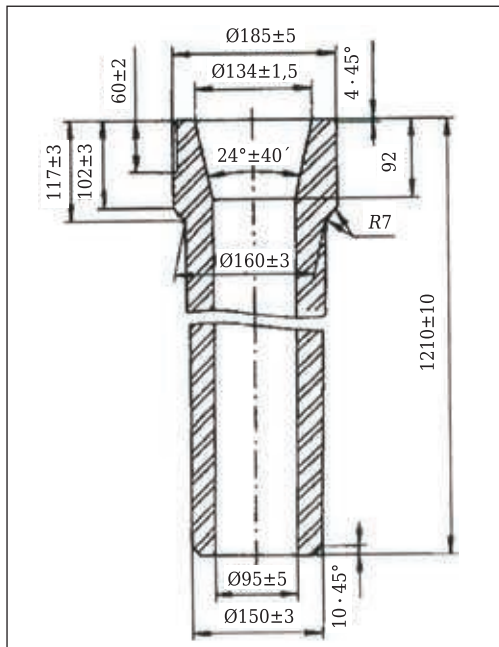


Рис. 10. Кварцевая защитная труба марки ТКСБ-38.05 для разливки стали

щитных кварцевых труб прекращали в основном из-за износа их нижней части, погруженной в металл (в промежуточном ковше). При разливке всего сортамента стали, выпускаемой в анализируемый период, стойкость кварцевых труб опытной партии колебалась в пределах от 466 до 1406 т стали, что соответствует стойкости от 3 до 9 плавки. Средняя стойкость труб составила 5,2 плавки. При исходной толщине стенок труб 28 мм их остаточная толщина после службы составила 15–24 мм выше зоны погружения и 5–20 мм (в среднем 12 мм) в нижней части зоны погружения [13, 19]. Скорость износа материала в верхней и нижней частях труб 1,0–1,4 и 1,7–2,4 мм, или в среднем 1,2 и 2,0 мм за плавку соответственно. Стойкость серийно применяемых корундографитовых труб фирмы «Везувиус» в этот же период в среднем составила 685 т (4,5 плавки). При этом как в верхней, так и в нижней части труб минимальная толщина составляла всего лишь 2 мм.

Из приведенных данных по износу кварцевых труб следует, что их остаточная толщина в зоне погружения кварцевых труб в 6 раз превышает аналогичные значения для корундографитовых (12 и 2 мм соответственно). Исходя из этого, следует, что потенциальный ресурс для кварцевых труб составляет около 5 плавки (при среднем износе 2 мм за плавку, при этом остаточная толщина составила бы 2 мм, как у труб фирмы «Везувиус»). Если при отмеченной стойкости кварцевых и корундографитовых труб (5,2 и 4,5 плавки соответственно) разница составляет 15 %, то с учетом потенциально возможной она может быть двукратной.

При сопоставительной оценке кварцевых и корундографитовых защитных труб целесообразно также учитывать их теплозащитные характеристики. Известно, что кварцевая керамика характеризуется примерно в 10 раз меньшей теплопроводностью, чем корундографитовые огнеупоры (соответственно 0,8 и 8 Вт/(м·К) при 1000 °С). В этой связи вполне закономерно предположить, что теплотери расплава при разливке, а соответственно, и снижение температуры в промежуточном ковше по сравнению со снижением температуры в сталеразливочном ковше при применении кварцевых теплозащитных труб будет меньшим. Вполне возможно, что за счет этого эффекта можно несколько снизить температуру расплава как в конвертере (электропечи), так и в сталеразливочном ковше, что, в свою очередь, может привести к увеличению срока службы футеровки. Кроме того, кварцевые трубы характеризуются существенно большей термостойкостью и не требуют предварительного разогрева [1, 13, 19].

Кроме фактора высокой термостойкости кварцевых огнеупоров следует отметить, что в процессе службы существенно увеличивается их механическая прочность [43]. Это следует из зависимости показателей образцов кварцевых огнеупоров цен-

тробежного формования с керамобетонной структурой от температуры их обжига (рис. 11). Если при $T_{\text{обж}} = 1150^\circ\text{C}$, соответствующей температуре термообработки изделий, $\sigma_{\text{сж}}$ не превышает 70 МПа, то при ее повышении до 1200 и 1250 $^\circ\text{C}$ $\sigma_{\text{сж}}$ увеличивается до 130 и 185 МПа соответственно. Следует отметить, что столь существенному росту прочности соответствуют весьма низкие значения усадки (0,45 и 1,0 %) при $T_{\text{обж}}$ 1200 и 1250 $^\circ\text{C}$ соответственно. Пропорционально усадке уменьшается и $P_{\text{отк}}$. Уменьшение $\sigma_{\text{сж}}$ при $T_{\text{обж}} = 1300^\circ\text{C}$, сопровождающееся снижением $P_{\text{отк}}$ до 9,5 %, обусловлено частичной кристобалитизацией матричной системы материала. Этот процесс сопровождается частичным разупрочнением материала при охлаждении ниже 300 $^\circ\text{C}$ вследствие модификационного превращения высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный [1, 3, 4]. Поэтому можно предположить, что при температурах службы кварцевых огнеупоров показатели их прочности весьма значительны.

Показано [1, 44], что по сравнению с подавляющим большинством керамических материалов кварцевая керамика отличается уникальной особенностью — ее механическая прочность с ростом температуры до 1100–1150 $^\circ\text{C}$ увеличивается. На рис. 12 согласно [1, 44] показаны обобщенные данные по зависимости относительного предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}^{\text{отн}}$ от температуры для основных видов керамики. Видно, что основные типы оксидной керамики характеризуются значительным снижением $\sigma_{\text{изг}}^{\text{отн}}$ с ростом тем-

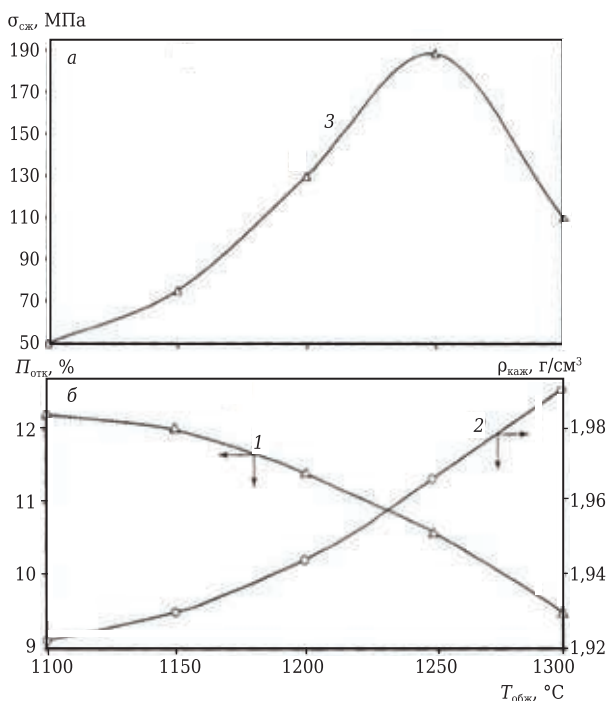


Рис. 11. Влияние температуры обжига $T_{\text{обж}}$ на $P_{\text{отк}}$ (1), $\rho_{\text{каж}}$ (2) и $\sigma_{\text{сж}}$ (3) образцов центробежного формования при продолжительности изотермической выдержки 1,5 ч при 1000 и 1150 $^\circ\text{C}$ и 0,5 ч при 1200–1300 $^\circ\text{C}$. Скорость нагрева 300 $^\circ\text{C/ч}$

пературы, что определяется уменьшением силы связи между атомами. Рост относительных показателей прочности для кварцевой и муллитовой керамики объясним уменьшением интенсивности напряжения у кончика трещины вследствие рассеяния энергии, происходящего путем пластической релаксации в вязкой стеклофазе на границах зерен. Поэтому относительно низкая прочность кварцевой керамики в обычном состоянии при высокотемпературной службе компенсируется отмеченным эффектом ее роста.

Среди некоторых сталеплавильщиков бытует мнение, что применение кварцевых сталеразливочных стаканов может привести к увеличению содержания Si в стали. Однако самый простой расчет с использованием данных по стойкости стаканов и их реальному износу (2–4 кг на 500 т стали) показывает, что эти примеси в десятки тысяч раз ниже реального содержания Si в металле. Например, для многих марок стали содержание Si колеблется в пределах 0,20–0,35 % [37]. Поэтому кварцевые сталеразливочные огнеупоры нового поколения успешно могут эксплуатироваться при разливке стали с содержанием Mn, достигающим 0,8–1,0 %.

С учетом рассмотренных данных по стойкости при службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров, характеризующихся повышенной плотно-

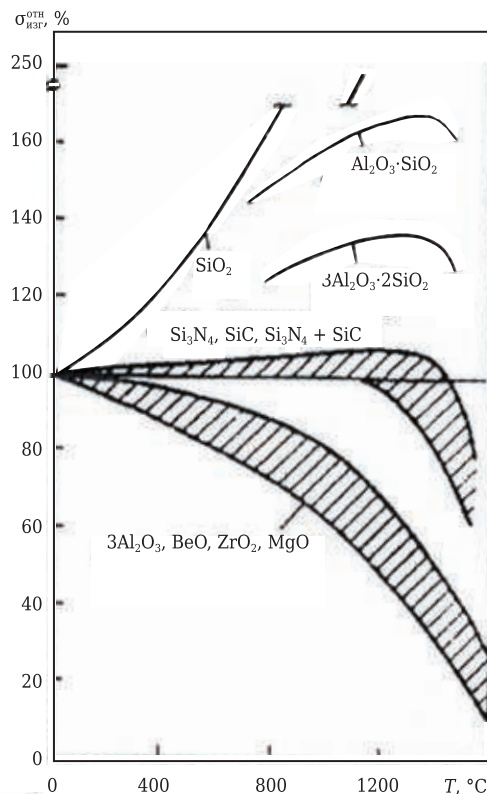


Рис. 12. Зависимость относительного показателя предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}^{\text{отн}}$ для разных керамических материалов (указаны на кривых) от температуры испытания T

стью и керамобетонной структурой, вполне обоснованно можно объяснить ошибочный прогноз 30-летней давности о бесперспективности этого класса огнеупоров. Ведь в те годы специалисты при составлении прогнозов ориентировались на качество и заниженную эксплуатационную стойкость погружаемых кварцевых стаканов, производимых на ПЗОИ [1, 4, 31]. Вряд ли в те годы можно было предположить, что сталеразливочные огнеупоры такого же химического состава за счет совершенствования технологии и повышения качества смогут характеризоваться значительным повышением их стойкости в службе. Как показали промышленные испытания [18, 19, 37], как погружаемые стаканы, так и теплозащитные трубы в ряде случаев могут конкурировать с аналогичными корундографитовыми изделиями.

О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОБЕТОНОВ

В аналитическом обзоре мирового развития производства и применения огнеупорных бетонов на рубеже тысячелетий [13, 45] отмечено, что даже сверхнизкоцементные огнеупорные бетоны (СНЦОБ) не всегда удовлетворяют требованиям потребителя, поскольку имеют ряд недостатков из-за присутствия в их составе инородного вяжущего — высокоглиноземистого цемента. Поэтому эти бетоны постоянно совершенствуются. Анализ как отечественных, так и зарубежных исследований показывает, что к концу 90-х годов прошлого века превалирующим стал аспект разработки и получения бесцементных огнеупорных бетонов (керамобетонов), не содержащих инородных (по отношению к огнеупорному заполнителю) вяжущих. Таким образом, концепция керамических вяжущих и керамобетонов, впервые сформулированная еще в 1976 г., в рассматриваемой области огнеупоров становится определяющей.

Согласно [29, с. 34] «керамобетоны — гетерогенные полифракционные композиции, состоящие из огнеупорного заполнителя, промежутки между зернами которого заполнены дисперсной керамической связкой (вяжущим) с образованием прочного конгломерата». На первом этапе была изучена технология получения керамобетонов на основе ВКВС кварцевого стекла (как вяжущего или матричной системы) и пористого боя обожженной кварцевой керамики как огнеупорного заполнителя [1, 29, 30]. При этом для формования образцов для исследований и реальных изделий применяли неизвестный в тот период в технологии огнеупоров способ формования. Состоял он в предварительном заполнении формы относительно крупным (5–10 мм) пористым (10–12 %) заполнителем из боя кварцевой керамики с последующей заливкой в жесткофиксированный каркас (ЖФК) заполнителя вяжущей суспензии кварцевого стекла с достаточно низкой влажностью

(C_V в пределах 0,68–0,72). Структурообразование (твердение) бетона при этом достигалось за счет эффекта частичного обезвоживания суспензии вследствие впитывания части воды в пористый заполнитель. Аналогичный механизм уже давно реализован при изготовлении донной части глухонных сталеразливочных стаканов. В этом случае (см. рис. 4 в части 12-1 статьи) часть воды бетонной смеси, содержащей беспористый заполнитель на основе плавящего кварца, удаляется в предварительно подсушенные стенки стакана. Результаты первых опытов по получению образцов керамобетона с ЖФК заполнителя на основе кварцевого стекла в пористой форме приведены в публикации [26].

Основные свойства керамобетонов с применением пористого заполнителя (бой обожженной кварцевой керамики) с размерами зерен 5–10 мм и суспензии кварцевого стекла ($C_V = 0,68 \div 0,73$) приведены в публикации [30]. При этом ЖФК заполнителя после утряски характеризовался $K_{уп} = 0,55$. Продолжительность формования кубов с ребром 70 мм составляла 2–3 ч. Показатели $P_{отк}$ образцов после сушки (110 °C) 15–16 %, а $\sigma_{сж} = 20 \div 30$ МПа. После обжига при 1250 °C $P_{отк}$ снижалась до 12–13 %, а $\sigma_{сж}$ увеличивался до 80–90 МПа.

Эффективность керамобетонных структур с ЖФК заполнителя, как и самой технологии, показана на примере получения и службы крупногабаритных термостойких подставок для обжига заготовок обтекателей [29]. Первоначально их формовали литьем из ВКВС кварцевого стекла (толщина 80–150 мм, масса 50–100 кг, температура службы 1200–1300 °C). Их формование методом шликерного литья осуществлялось в течение 30–50 ч, брак из-за трещин при сушке и обжиге составлял около 50 %. Керамобетонные подставки с ЖФК и $D_3 = 5 \div 40$ мм формуются за 4–8 ч; при этом трещинообразования вообще не отмечается. Как показал двухлетний опыт эксплуатации подставок, средний срок их службы возрос в 10–15 раз по сравнению со сроком службы подставок, полученных шликерным литьем.

Получены вяжущие суспензии и образцы керамобетона пористостью 22 % с использованием в качестве исходного материала боя динасовых изделий для кладки стекловаренных печей [46]. Несмотря на значительное содержание CaO и Fe₂O₃ (3,5 %) при общем содержании SiO₂ 93,3 % была получена суспензия с $C_V = 0,68 \div 0,72$. Образцы керамобетона с ЖФК динасового заполнителя характеризовались исходной пористостью 18 % и $\sigma_{сж}$ 25 МПа. После обжига при 1400 °C пористость снижалась до 15 %, а $\sigma_{сж}$ увеличивался до 80 МПа.

Керамобетоны динасового состава с ЖФК заполнителя, как отмечено в публикации [31, с. 249], весьма перспективны для футеровки нагревательных колодцев. Опытная партия таких блоков в количестве 20 т успешно эксплуатировалась в нагревательном колодце НТМК в течение

13 мес. При этом износ керамобетонных блоков по сравнению с аналогичными блоками на жидком стекле оказался намного ниже.

Несмотря на определенную сложность технологии бетонов с ЖФК заполнителя, подобный метод (спустя около двух десятилетий после наших публикаций) весьма интенсивно развивается за рубежом, особенно в Японии. Отмечено [46–48], что в области технологии производства и применения СНЦОБ наиболее значимым достижением последних лет является разработка технологии InfilCast, запатентованная фирмой Alcoa [47]. Эта «революционно новая технология» InfilCast-technology (технология заливки каркаса фракционированного лома огнеупоров) предназначена для изготовления как монолитной футеровки, так и крупных фасонных огнеупоров (блоков). Широкое применение этот метод получил в Японии для изготовления монолитной футеровки сталеразливочных ковшей [47].

Как следует из рис. 13, по этой технологии форму или опалубку заполняют сухим фракционированным ломом конвертерных огнеупоров (18–22 мм) или зернистым табулярным глиноземом (10–25 мм). Каркас заполнителя с $K_{уп}$ 58–60 % заливают (пропитывают) мелкозернистым сверхнизкоцементным саморастекающимся бетоном (Infiltration castable) влажностью 9–9,5 % с максимальным размером зерен заполнителя ($D_{max} = 1$ мм). Вводимый в каркас заполнителя гидратационно твердеющий мелкозернистый бетон (матричная система) имеет сложный (преимущественно трехкомпонентный) состав и занимает 40–42 % общего объема сформировавшегося бетона. Между тем около половины объема введенного «матричного» бетона занимает мелкозернистый заполнитель (0,25–1,0 мм) на основе глинозема марки AFL. Поэтому общее содержание заполнителя в бетоне составляет 75–80 %. Согласно данным [47], корундовые бетоны, полученные по этой технологии, после обжига при 1200 и 1500 °C (5 ч) характеризуются $P_{отк}$ 12,9 и 14,1 % и $\sigma_{сж}$ 82 и 195 МПа соответственно. К существенным преимуществам таких бетонов относится возможность применения крупного заполнителя, что позволяет существенно снизить содержание более дорогой матричной системы и значительно повысить термостойкость, трещиностойкость и эрозионную стойкость футеровки [47–50]. Следует отметить, что зерновые составы бетонов, полученных по InfilCast-технологии, и керамобетонов весьма близки.

Характеристика зерновых составов как исходных компонентов (заполнители, вяжущая система), так и формовочных систем для керамобетонов с ЖФК заполнителя, согласно данным [1, 29], показана на рис. 14. Из рис. 14, а видно, что вяжущая система характеризуется существенной полидисперсностью. Если принять $D_{max} = 1$ мм, как и для матричной системы в InfilCast, то



Рис. 13. Принцип, положенный в основу технологии InfilCast

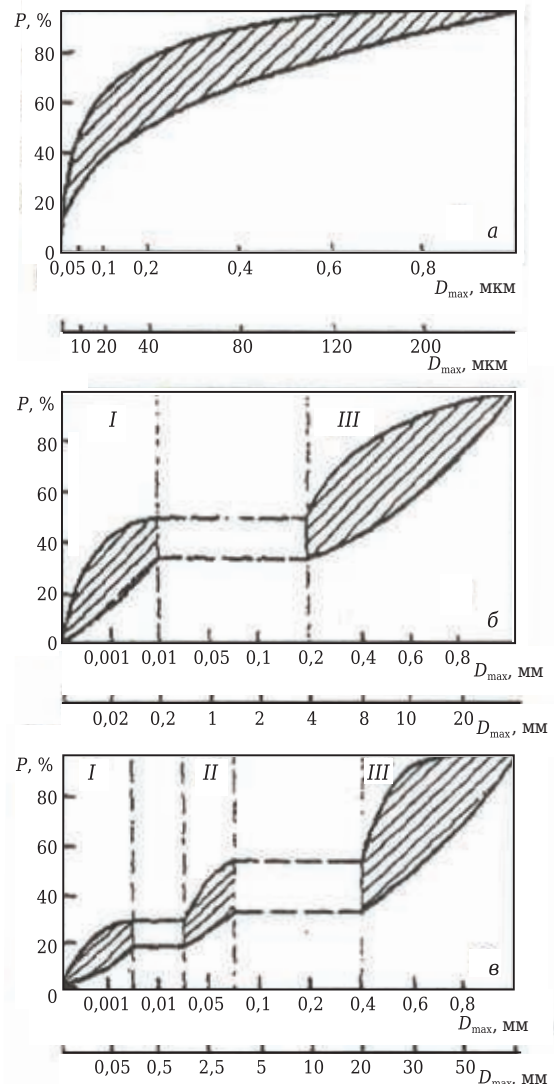


Рис. 14. Оптимальные области относительного и интегрального объемного зернового распределения P при получении керамобетонов, формируемых методом раздельной укладки (с ЖФК заполнителя): а — вяжущее; б — керамобетон без мелкого заполнителя; в — то же с мелким заполнителем; I — область дисперсности вяжущего; II — область мелкого заполнителя; III — область крупного заполнителя

оптимальное содержание фракций мельче 0,25 мм должно составлять 55–85 %. Это идеально соответствует вышерассмотренным характеристикам порошков, применяемых для матричного бетона. Это можно отметить также для соотношения дисперсности вяжущей (матричной) системы и заполнителя. Еще ранее [26] было установлено, что «минимальный размер частиц, зернистого каркаса должен быть примерно на порядок больше максимального размера частиц в шликере». Для рассмотренных случаев получения InfilCast-бетонов соотношение $D_{\min}$ вяжущего для фракционированного лома огнеупоров составляет 18 (близко к данным рис. 14, б), а для зернистого табулярного глинозема 6 (близко к данным рис. 14, в). В технологии керамобетонов успешно опробованы разные варианты этого принципа: для изготовления монолитной футеровки, в процессах «намоноличивания» и бетонирования в скользящей опалубке, при изготовлении фасонных огнеупоров и высокоточных керамических изделий [1, 13, 14, 29, 51].

В рассматриваемой технологии важную роль играют плотность и равномерность упаковки ЖФК заполнителя. Установлено [13], что применение предварительного виброуплотнения ЖФК заполнителя ($d = 7\div 10$ мм) позволило повысить его $K_{\text{уп}}$ от 0,54 до 0,64 и увеличить исходный $\sigma_{\text{сж}}$ кварцевого керамобетона в 1,45 раза (от 31,4 до 46,0 МПа). Из этих данных следует, что принципиальное различие во внешне подобных технологиях керамобетонов с ЖФК заполнителя и InfilCast состоит в механизме структурообразования. В первом случае он определяется частичным обезвоживанием матричной системы (за счет пористых заполнителей или формы), во втором — гидратационным твердением.

Значительный объем исследовательских работ в области получения как кремнеземистых ВКВС, так и керамобетонов проведен при использовании в качестве исходных материалов кварцевого песка и кварцитов [1, 13, 14, 51–56]. Установленные при этом общие закономерности их получения были реализованы и в процессе разработки аналогичных материалов других

составов. В области ВКВС и керамобетонов на основе кристаллического SiO_2 наиболее основательно изучены не только процессы литья из саморастекающихся масс, но и вибрационные методы, а также прессование [13, 14, 51–56].

Минимальные значения пористости и максимальные значения прочности образцов достигнуты при виброформовании с незначительным (до 0,3 МПа) пригрузом. При виброформовании кремнеземистых керамобетонов с приложением незначительных (до 0,2–0,3 МПа) давлений использовали массы, содержащие ВКВС кварцевого песка и такой же заполнитель [53]. Как следует из рис. 15, характерной особенностью процесса виброформования таких керамобетонов является высокая степень уплотнения при низком давлении. Видно (см. рис. 15), что основное уплотнение формовочной системы происходит уже при свободном виброуплотнении (стадия I, снижение пористости Π системы до 22–25 %). В процессе подъема давления (стадия II), а потом выдержки при $p = 0,3$ МПа (стадия III) пористость постепенно снижается до 12–16 %. Установлено при этом, что немедленное приложение максимальной нагрузки (без стадий I и II) не позволяет достигнуть высокой степени уплотнения материала. Аналогичная закономерность уплотнения характерна также для высокоглиноземистых керамобетонов.

Для изготовления крупногабаритных и массивных огнеупорных изделий из кварцевой керамики, в частности широко применяемых в стекловаренных печах, получил распространение метод литья в пористые (гипсовые) формы с использованием литейных формовочных систем и зернистого заполнителя. По такой технологии на Первоуральском динасовом заводе изготавливают массивные (масса до 110 кг) шиберы для стекловаренных печей (рис. 16), блоки для подвесных сводов стекловаренных печей, а также теплозащитные блоки для футеровки дверей коксовых печей (рис. 17). Между тем применение такой технологии связано с рядом недостатков. Для обеспечения хорошей текучести и заполнения «активной» формы исходные формовочные системы должны иметь повышенную влажность

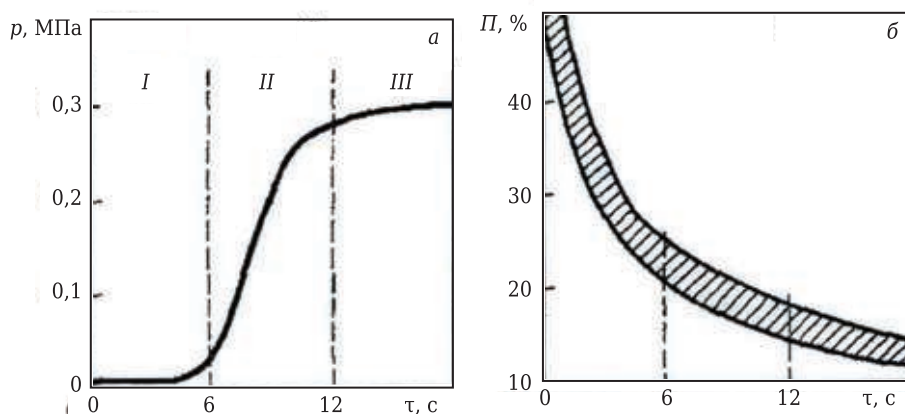


Рис. 15. Режим приложения давления p (а) и кинетика уплотнения (б) при вибропрессовании керамобетона на основе масс с массовым содержанием матричной системы $m_b = 20\div 30$ % при влажности 4,5–5,5 %. Стадии процесса: I — свободное (без пригруза) виброуплотнение; II — подъем давления; III — выдержка при максимальном давлении; Π — пористость системы; t — время

и небольшое содержание заполнителя с ограничением его дисперсности ($D_{\max}$ в пределах 1–3 мм) [1, с. 311]. Применение не только внешнего виброформования, но и глубинного в этом случае нежелательно из-за низкой прочности и повышенного износа форм. На таких формах трудно также обеспечить точность геометрических размеров. К блокам, показанным на рис. 16 и 17, например, допустимые отклонения по размерам составляют 1–2 мм. Как показала практика формования подобных блоков, стойкость гипсовых форм составляет 8–12 формований.

С учетом рассмотренных проблем для формования кварцевых керамобетонов разрабатывается более эффективный в технико-экономическом отношении способ с применением неактивных (металлических или пластмассовых) форм. Для формования массивных блоков основная задача исследований состояла в том, чтобы максимально повысить концентрацию исходных формовочных систем и, соответственно, предельно снизить формовочную влажность [1, с. 312]. С этой целью был значительно укрупнен зерновой состав заполнителя. Применение заполнителя с $D_{\max}$ в пределах 6–10 мм позволило увеличить содержание полидисперсного заполнителя в исходной формовочной смеси от 35–45 % (при литье в гипсовых формах) до 65–75 % с соответствующим снижением влажности в 1,5–2,0 раза [1, с. 312]. Основные исследования проведены на двух формовочных системах с $D_{\max}$ 6 и 10 мм. Содержание заполнителя ($d > 0,1$ мм) в массах составило 60 и 76 % при $D_{\max}$ 6 и 10 мм соответственно.

Установлено, что исключительно важным в процессе подготовки подобных формовочных систем является предварительное увлажнение сухих заполнителей при смешивании с введением добавок оптимального количества слива центробежного формования, т. е. суспензий высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) плотностью 1,50–1,60 г/см³ ($C_v = 0,42 \pm 0,50$). Адсорбированные за счет силового поля зерен заполнителя частицы ВДКС способствуют ускорению процесса смешения и улучшению реотехнологических свойств смеси, а также снижению ее влажности. На основе изученных составов смешением в обычном бетоносмесителе были получены смеси влажностью 5–5,2 % (для $D_{\max} = 10$ мм). Укладка и уплотнение смеси в металлических формах объемом около 6 и 12 л осуществлялись при помощи глубинного вибратора (длительность процесса 3–5 мин). С учетом наружного подогрева форм до 30–35 °С и соответствующего снижения влажности отформованного изделия уже через 2–3 ч возможна распалубка формы. После выдержки в форме в течение 12–16 ч влажность блоков снижалась до 2–3 %, что позволяло провести окончательную сушку уже при 100–120 °С в течение 10–20 ч.

Влияние температуры термообработки на свойства образцов керамобетона двух составов,

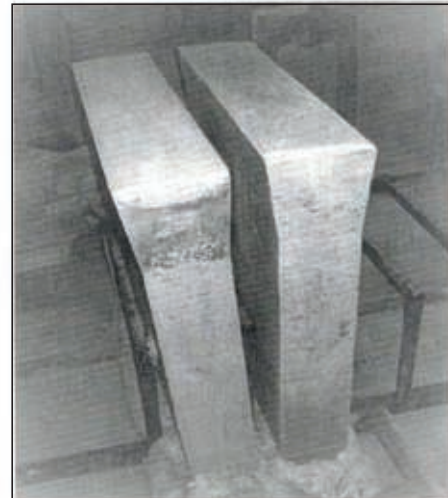


Рис. 16. Шиберы для выпуска стекломассы из стекловаренной печи (литой кварцевый керамобетон)

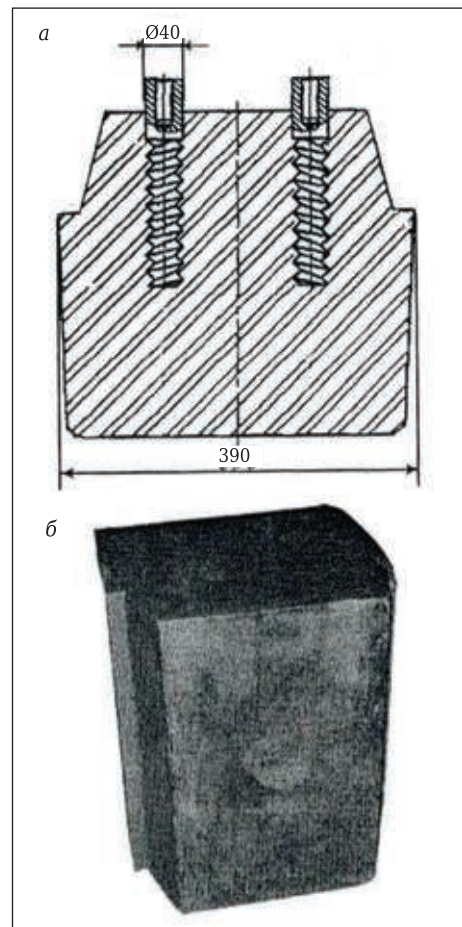


Рис. 17. Чертеж (а) и общий вид (б) одного из типов блоков для футеровки двери коксовой печи

вырезанных из блоков (кубы с ребром 50 мм) показано на рис. 18. Видно, что у образцов керамобетона с более крупным составом заполнителя (кривые 2) отмечаются большие значения $\rho_{\text{каж}}$ (или меньшие значения $\Pi_{\text{отк}}$). Несмотря на это, $\sigma_{\text{сж}}$ образцов состава 1 при всех температурах термообработки намного выше, чем у об-

разцов состава 2. Это объясняется значительно большим содержанием матричной системы в керамобетоне состава 1. Максимальная разница в показателях пористости (2 %) характерна для образцов, обожженных при низкой температуре.

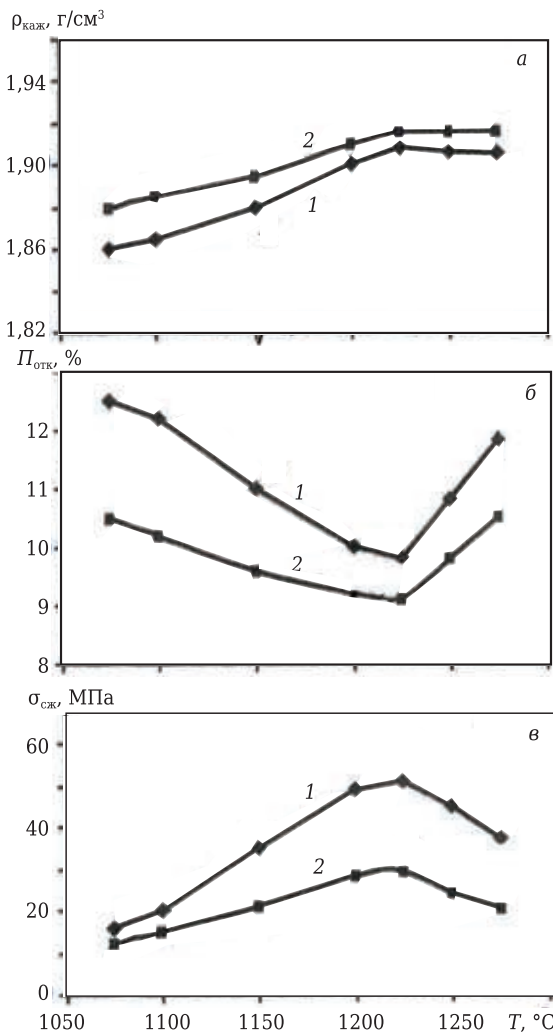


Рис. 18. Влияние температуры спекания T на $\rho_{\text{каж}}$ (а), $\Pi_{\text{отк}}$ (б) и $\sigma_{\text{сж}}$ (в) виброформованного керамобетона с D_{max} 6 (1) и 10 мм (2)



Рис. 19. Штыцер горячего дутья воздушонагревателя доменной печи, собранный из комплекта кварцевых керамобетонных блоков

При повышении температуры до 1220 °С отмечается значительное (на 2,5 и 1,5 % для кривых 1 и 2 соответственно) уменьшение $\Pi_{\text{отк}}$ (см. рис. 18, б). При этом разница в показателях $\Pi_{\text{отк}}$ и $\rho_{\text{каж}}$ образцов существенно снижается. Повышение пористости, сопровождающееся соответствующим снижением прочности образцов, обожженных при 1260 °С, обусловлено проявлением эффекта кристобалитизации. Причем этот эффект проявляется не только в материале матричной системы, но и в заполнителе. Этим и объясняется тот факт, что увеличение пористости не сопровождается аналогичным уменьшением плотности, которая по сравнению с плотностью материалов, обожженных при 1220 °С, практически не изменяется (из-за ее увеличения при частичной кристобалитизации истинной плотности от 2,20 до 2,23–2,25 г/см³).

Следует отметить, что в последнее время в ОАО «Динур» разработана и успешно реализована технология изготовления комплекса кварцевых керамобетонных блоков для монтажа штуцеров горячего дутья воздушонагревателей доменных печей. Перед поставкой на ММК комплекта блоков с различной формой и габаритными размерами завод осуществляет опытную сборку штуцера, который показан на рис. 19.

ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА — ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМОБЕТОНОВ

Следует отметить, что ВКВС плавленного кварца является не только основой (матричной системой) кварцевых огнеупоров с керамобетонной структурой, но и эффективным компонентом высокоглиноземистых ВКВС, применяемых в технологии формованных и неформованных огнеупоров в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ [8–14]. При получении таких суспензий в состав мелющей загрузки вводится 10–12 % (по твердому) ВКВС плавленного кварца повышенной дисперсности ($d_{\text{max}} = 30\div 40$ мкм) — высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС). С учетом эффекта селективного измельчения [8, 13] в конечной суспензии подобного состава размер частиц плавленного кварца составляет 2–3 мкм, а значительная их доля (до 5–10 %) находится в нанодисперсном состоянии. С учетом того, что мокрый помол ВКВС боксита и ВДКС осуществляется в щелочной области pH, возрастает и доля растворимого кремнезема, как наиболее активного в проявлении вяжущих свойств суспензий нанохимического компонента.

Уже в начальной стадии разработки и реализации этой идеи была обнаружена важная технологическая особенность этого процесса. В отличие от помола с постадийной загрузкой (технологически весьма неудобной), применявшейся при помоле ВКВС на основе боксита, при

введении ВДКС ВКВС тоже получали при одностадийной загрузке, значительно сократив при этом продолжительность мокрого помола. Кроме положительного «технологического» эффекта не менее важным оказался и обнаруженный [13] коллоидно-химический. Оказалось, что ВКВС боксита, полученные совместным мокрым помолом с ВДКС, по своим реотехнологическим характеристикам кардинально отличаются от ВКВС боксита [13]. Благодаря эффекту гетеростабилизации [13] ВКВС композиционного состава обладают меньшей вязкостью, значительно большей устойчивостью к старению (загустеванию), существенно меньшей пористостью отливки и их большей прочностью. Характерно, что оба положительных фактора (технологический и коллоидно-химический) были обнаружены не только на ВКВС боксита с разным содержанием Al_2O_3 , но и на ВКВС муллита, высокоглиноземистого шамота, плавленного корундомуллита, корунда, а также на ВКВС композиционного состава: боксит – корунд, боксит – плавленный бокситокорунд, плавленный бокситокорунд и др. [8, 14].

Наряду с отмеченными преимуществами, обусловленными введением ВДКС в ВКВС, была достигнута и основная цель — улучшение термомеханических характеристик керамобетонных изделий. И достигнут был этот эффект благодаря следующему. В процессе обжига изделий или высокотемпературной службы неформованных огнеупоров при достижении температуры 1200–1250 °С в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс муллитобразования, сопровождающийся ростом объема. Благодаря этому компенсируются наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить T_g керамобетонных изделий до 1600–1680 °С, т. е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов, полученных с использованием чистых и дорогих материалов [14, 20, 57–59].

О масштабе и значимости реализации технологии применения ВКВС композиционного состава свидетельствует тот факт, что за 20-летний период их применения в ОАО «Динур» произведено около 120 тыс. т керамобетонных изделий и масс разного назначения, что по их современным ценам соответствует примерно 10 млрд руб. товарной продукции.

ОПЫТЫ ПО ЦЕНТРОБЕЖНОМУ ФОРМОВАНИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

На протяжении 50-летнего периода непрерывной разливки стали на МНЛЗ в СССР и РФ, а также в общемировой практике применяли и применяют

сталеразливочные огнеупоры двух типов: кварцевые и корундографитовые. Известно, что кварцевые сталеразливочные огнеупоры характеризуются пониженной стойкостью при разливке сталей с повышенным содержанием марганца (0,8–1,0 %). Обычно применяемые для этих марок стали более устойчивые корундографитовые огнеупоры обладают низкими термостойкостью и шлакоустойчивостью, а их рабочий канал при службе зарастает. Кроме того, производство этих огнеупоров связано с применением дорогостоящих изостатических прессов, сложной и дорогостоящей прессоснастки, с глазурированием и высокотемпературным обжигом в специальных средах. В этой связи в нашем изобретении [60] была поставлена задача разработки способа изготовления сталеразливочного огнеупора, который бы обладал одновременно как повышенной термостойкостью, так и химической стойкостью при разливке стали разного состава, без дорогостоящего и сложного оборудования. В качестве основного метода формования был принят центробежный.

Исходным базовым материалом (или системой) для получения изделий данного состава является ВКВС (влажность 11–14 %) на основе высокоглиноземистого материала (относительно чистый муллит или корундомуллит) с содержанием 60–90 % Al_2O_3 и полидисперсным зерновым составом (содержание частиц диаметром менее 5 мкм 20–45 %). Для создания термостойкой структуры материала в состав формовочной смеси вводят зернистый заполнитель на основе высокоглиноземистого материала (плавленный или спеченный муллит, шамот высокоглиноземистого состава) с размерами частиц 0,1–5,0 мм и карбид кремния с размерами частиц 0,05–0,5 мм. Общее содержание заполнителя в массе (по сухому веществу) составляет 40–50 %, т. е. содержание тонкодисперсной части, вводимой с ВКВС высокоглиноземистого состава, составляет 50–60 %.

Отработку технологии и изготовление партии погружаемых стаканов по нашему изобретению [60] еще в 90-е годы прошлого века проводили в ОАО «Динур» с использованием ВКВС плавленного муллита собственного производства и боксита [8, с. 116–124]. В качестве заполнителя при этом опробованы муллит, корунд, карбид кремния и их смеси. Одна из партий стаканов, полученных на основе ВКВС муллита и комбинированного муллитокорундкремниевый заполнителя, показала положительные результаты при разливке марганцовистой стали как на ОЭМК, так и на НТМК. Износ стаканов оказался при этом в 1,5 раза ниже, чем у кварцевых керамобетонных [8, с. 116–118; 13, 61].

В качестве примера применения центробежного формования высокоглиноземистых огнеупоров на рис. 20 по данным [61] показаны интегральные кривые зернового распределения исходной формовочной системы и сформо-

ванного материала для изготовления стаканакolleктора на основе муллитокорундового керамобетона (толщина изделия 45 мм). Исходная формовочная система содержала 40 % тонкодисперсной составляющей, вводимой с ВКВС ($C_v \approx 0,71$) плавленного в ОАО «Динур» муллита, и 60 % сложного (муллит + корунд) полидисперсного заполнителя (0,063–5,0 мм). Смесь этого состава с $C_v = 0,84$ и влажностью около 5 % после центробежного формования при незначительной окружной скорости вращения (3–4 м/с) позволяет получить высокоплотный материал (пористость 13–14 %) с более крупным зерновым составом. По сравнению с исходным составом содержание тонкодисперсной составляющей (<63 мкм) снижается до 22 % с соответствующим ростом содержания заполнителя до 78 % [61].

Результаты проведенных исследований по формованию толстостенных изделий дают основание полагать, что центробежным методом возможно формование не только изделий, имеющих форму тел вращения, но и крупногабаритных фасонных изделий (блоков). При этом зерновой состав исходных формовочных систем может быть укрупнен вплоть до $D_{\max} = 10\div 15$ мм. С технико-экономической точки зрения реализация для этих целей центробежного формования может оказаться наиболее перспективной.

К сожалению, эти работы по разным причинам на заводе не были продолжены. Одна из причин состояла в том, что в тот период (середина 90-х годов) резко увеличилось производство кварцевых огнеупоров и поэтому отсутствовали свободные агрегаты для нового аналогичного производства. Это же касалось и плавильных агрегатов (для получения муллита), которые все были задействованы на плавку шпинели. В последующие годы к этой теме не возвращались в связи с освоением в ОАО «Динур» зарубежной технологии корундографитовых сталеразливочных огнеупоров [8, с. 117, 118].

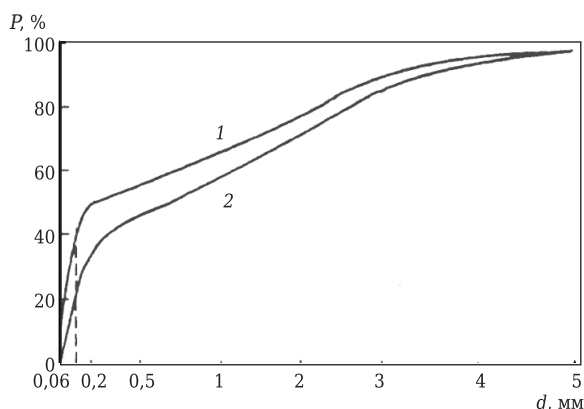


Рис. 20. Интегральные кривые зернового распределения твердой фазы исходной муллитокорундовой керамобетонной смеси (1) и усредненный состав сформованного из нее центробежным методом изделия (2): P — содержание фракций; d — диаметр частиц

О ВОЗМОЖНОСТЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ОБТЕКАТЕЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

О высоком уровне разработанной и в широких масштабах реализованной технологии кварцевых огнеупоров может свидетельствовать тот факт, что на основе этих достижений предложены [8, 12] «возможные направления совершенствования технологии изготовления обтекателей ракет». В статистическом анализе производства заготовок обтекателей за длительный период отмечено, что доля забракованных изделий на стадии формования и обжига составляет около 60 % [62]. Между тем в производстве огнеупоров этот показатель составляет лишь 1,0–1,5 %. Из анализа особенностей производства сталеразливочных огнеупоров и обтекателей [1, 4, 12] следует, что к этим изделиям предъявляются значительно более сложные требования. Однако несмотря на это (с учетом имеющихся экспериментальных данных, а также 30-летнего опыта разработки и кардинального совершенствования многотоннажного производства кварцевых огнеупоров) представляется вполне реальной задача усовершенствования существующей технологии изготовления заготовок обтекателей из кварцевой керамики до уровня, позволяющего многократно уменьшить издержки их производства. Речь идет прежде всего о важнейшем технологическом факторе — исходной концентрации ВКВС, т. е. о получении и применении в этом производстве суспензий кварцевого стекла с тем же уровнем их исходной плотности, что и в производстве кварцевых огнеупоров (1,90–1,92 г/см³). Такие показатели плотности соответствуют C_v суспензии ВКВС плавленного кварца в интервале 0,75–0,77, или влажности 11,5–13 %. Если ВКВС плавленного кварца с такими параметрами получают в промышленных условиях с одностадийной загрузкой материала, то с использованием двухстадийной загрузки в аналогичные мельницы плотность ВКВС была повышена до 1,98–2,0 г/см³, что соответствует $C_v = 0,82\div 0,83$, или влажности 8–9 % [4, 8, 38]. Исключительно важное влияние показателей концентрации или плотности исходных суспензий на качество заготовок обтекателей подтверждается и статистическими данными [62]. Так, из табл. 1, приведенной в статье [62], следует, что выход годных изделий при применении суспензий плотностью 1,87, 1,88 и 1,89 г/см³ составляет 34,4, 40,4 и 70 % соответственно, т. е. увеличение плотности суспензий от 1,87 до 1,89 г/см³ позволяет увеличить выход годных заготовок обтекателей в 2 раза. Согласно табл. 3 той же статьи [62] для сопоставимых по дисперсности и pH суспензий плотностью 1,88 и 1,89 г/см³ количество забракованных изделий составило 45 и 30 % соответственно, т. е. и в этом случае отмечается разница в 1,5 раза. Из рис. 21,

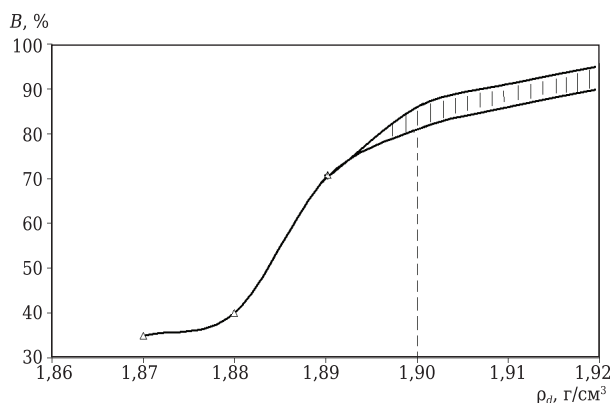


Рис. 21. Влияние исходной плотности суспензий кварцевого стекла ρ_d на показатели выхода B годных заготовок обтекателей, полученных на их основе: в области от 1,87 до 1,89 г/см³ — по данным [62]; пунктирная область с $\rho_d = 1,89 \div 1,92$ г/см³ — экстраполированная зависимость выхода годных заготовок

построенного на основе табличных данных [62], следует, что в интервале повышения ρ_d от 1,87 до 1,89 г/см³ B резко возрастает. Как показано заштрихованной областью, ориентировочные показатели B при использовании исходных суспензий кварцевого стекла плотностью 1,90–1,92 г/см³, являющейся обычной в технологии кварцевых огнеупоров, могут быть повышены до 80–90 % [8, 12]. Значительный экономический эффект при изготовлении обтекателей может быть достигнут также за счет замены в качестве исходного материала кварцевого стекла на плавленный кварц, получаемый на основе кварцевых песков [11].

Библиографический список

42. Огнеупоры для МНЛЗ. Труды конференции ; перевод с нем. — М. : Металлургия, 1986. — 135 с.
43. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 7. Study of centrifugally molded refractory sintering and cristobalitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol 56, № 5. — P. 476–482.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 16–24.
44. **Пивинский, Ю. Е.** Конструкционная керамика и проблемы ее технологии. В кн. : Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Ю. Е. Пивинский. — Л. : Наука, 1989. — С. 119–125.
45. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic castables: concluding stage in the evolution of flow-cement refractory concretes. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol 41, № 1/2. — P. 3–6.
- Пивинский, Ю. Е.** Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть I / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены и проанализированы результаты сопоставительных испытаний на НТМК кварцевых погружаемых стаканов производства ОАО «Динур» с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Везувиус». Подобные сопоставительные испытания кварцевых теплозащитных труб, проведенные на НЛМК, показали их стойкость до 9 плавов и на 15 % превысили стойкость импортных труб. При разливе стали с содержанием Mn 0,65 % удельный износ стаканов позволил разливать 6–8 плавов при общей продолжительности службы 8–10 ч. Приведены обобщающие данные по влиянию содержания Mn в разливаемой стали на стойкость и ресурс службы стаканов.

Рассмотрены различные технологии получения керамобетонов кремнеземистых составов, в том числе литье с ЖФК заполнителя, литье из саморастекающихся масс, вибролитье, виброформование с пригрузом. С использованием центробежного формования разработан состав и прошла промышленные испытания опытная партия высокоглиноземистых погружаемых стаканов (на основе ВКВС муллитового состава и заполнителя из корунда и SiC). ВКВС плавленного кварца являются эффективным компонентом матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов. С учетом многолетнего опыта в области кварцевых огнеупоров показаны возможности, позволяющие совершенствовать существующую технологию изготовления заготовок обтекателей ракет из кварцевой керамики.

46. **Bevz, V. A.** Production of bonding-agent suspensions and ceramic concrete based on dinas / V. A. Bevz, Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1981. — Vol. 22, № 9/10. — P. 484–488.

Бевз, В. А. Получение вяжущих суспензий и керамобетон на основе динаса / В. А. Бевз, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1981. — № 9. — С. 48–52.

47. **Пат. 6165926 США.** Castable refractory composition and methods of making refractory bodies / Kriechbaum G. W., Gnauck V. (фирма Alcoa-Chemic) ; опубл. 26.12.2000.
48. **Зачерл, Д.** Новый крупный заполнитель из табularного глинозема для бетонов, обладающих повышенной стойкостью / Д. Зачерл, М. Шнабель, Г. Бюхель [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 73–78.
49. **Kriechbaum, G. W.** New developments of tabular alumina and tabular alumina spinel castables / G. W. Kriechbaum, V. Gnauck, I. O. Lanrich [et al.] // Proceedings 40th International Colloquium on Refractories, Aachen, 1997. — P. 143–150.
50. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 7. Concrete mix properties and their grain size distribution / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 7. — P. 32–40.
- Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 30–40.

51. **Pivinskii, Yu. E.** Characteristics of the filler, kinetics of structure formation, and the strength of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin // *Refractories*. — 1981. — Vol. 22, № 11/12. — P. 615–620.

Пивинский, Ю. Е. О характеристике заполнителя, кинетике структурообразования и прочности керамобетона / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // *Огнеупоры*. — 1981. — № 12. — С. 28–33.

52. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение вибрационного формирования керамобетонных. Формовочные системы и основные закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1993. — № 10. — С. 6–11.

Pivinskii, Yu. E. Vibrational molding of ceramic concretes. Molding systems and the regularities of the process / Yu. E. Pivinskii // *Refractories*. — 1993. — Vol. 34, № 5/6. — P. 313–318.

53. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Study and comparative evaluation of methods for molding silica ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova // *Refract. Ind. Ceram.* — 1997. — Vol. 38, № 9/10. — P. 374–380.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Изучение и сопоставительная оценка способов формирования кремнеземистых керамобетонных / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1997. — № 6. — С. 8–14.

54. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). On preparation and some properties of silica refractory mixtures based on quartzite HCBS / Yu. E. Pivinskii, A. V. Cherevatova, Yu. N. Bosak // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 7/8. — P. 296–300.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). О получении и некоторых свойствах кремнеземистых огнеупорных масс на основе ВКВС кварцита / Ю. Е. Пивинский, А. В. Череватова, Ю. А. Босак // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 7. — С. 21–25.

55. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 1. Fabrication and some properties of cast silica ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timochenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 442–447.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 1. Получение и некоторые свойства литых кремнеземистых керамобетонных / Ю. Е. Пивинский, К. В. Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 10. — С. 16–22.

56. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 2. Effect of structurizing additives of high-alumina cement on the properties of silica castables / Yu. E. Pivinskii, K. V. Timochenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 494–497.

Пивинский, Ю. Е. Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 2. Влияние структурообразующих добавок высокоглиноземистого цемента на свойства кремнеземистых керамобетонных / Ю. Е. Пивинский, К. В.

Тимошенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1999. — № 11. — С. 17–20.

57. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

58. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавленный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 2. — С. 39–45.

59. **Пивинский, Ю. Е.** История моих технологий и юбилейные приложения / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Борея Арт, 2008. — 242 с.

60. Пат. 2122534 **Российская Федерация.** Способ изготовления литого сталеразливочного огнеупора / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В.; заявл. 24.07.1997; опубл. 27.11.1998, Бюл. № 33.

61. **Pivinskii, Yu. E.** New refractory concretes and binding systems: Basic trends of development, production, and use of refractories in the 21st century. Part II. Ceramic binders and castables / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 1998. — Vol. 39, № 3/4. — P. 91–100.

Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы- основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Часть II. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1998. — № 3. — С. 15–24.

62. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики. Часть II. Анализ уровня свойств технологических параметров с качеством изделий из кварцевой керамики / А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин // *Новые огнеупоры*. — 2004. — № 11. — С. 20–27. ■

Получено 29.08.21

© Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, П. В. Дякин, 2021 г.