



Д. Т. Н. И. Д. Кашеев¹ (✉), К. Г. Земляной¹, А. Н. Рылов², А. Ю. Райков²,
А. П. Алёшин², М. В. Трубочёв², С. А. Вохменцев²

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

² ОАО «Уралредмет», г. В. Пышма Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.11.043.1:669.186.2

ФУТЕРОВКА РЕАКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

Разработаны состав и технология изготовления футеровки тигля для получения лигатур алюмотермическим методом. В качестве основного материала для изготовления футеровки используют шлаки, образующиеся при восстановлении оксидов металлическим алюминием, содержащие 80–84 мас. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Разработаны составы шихт, в которых в качестве вяжущего опробованы сода и высокоглинозистые цементы. Технология внедрена в ОАО «Уралредмет».

Ключевые слова: алюмотермия, корунд, футеровка, лигатура, энергоэффективность.

Одним из способов повышения качества металла является введение при плавке лигатур. При активно развивающейся металлургии титана последние, как правило, содержат редкие тугоплавкие металлы — ванадий, цирконий, молибден и др. Такие лигатуры получают методом металлотермического восстановления оксидов соответствующих элементов на воздухе или в защитной атмосфере. Реакция получения металлов путем восстановления их алюминием из оксидов получила широкое распространение при выплавке различных лигатур (алюмотермия) [1]. Процесс проводится без подвода энергии извне, протекает по реакции $(2/y)\text{Me}_x\text{O}_y + (4/3)\text{Al} = (2x/y)\text{Me} + (2/8)\text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta H_{\text{Al}}$ и сопровождается значительным изменением энергии Гиббса и выделением большого количества тепла. Температура процесса достигает 2400–2800 К, что позволяет получать шлаки и металл в расплавленном состоянии.

За последние годы алюмотермический способ получения металлов значительно усовершенствован и применяется в различных вариантах. Роль плавильной печи выполняют сами реагенты, которые подобраны так, что дополнительные внешние источники тепла для продолжения реакции не требуются. Преимущества процессов очевидны — отсутствие громоздкого печного оборудования и энергетических затрат, высокая скорость процесса и полнота превращения [1]. Адиабатическая температура и теплота некоторых реакций при протекании алюмотермических процессов приведены в табл. 1, из которой следует, что в процессе горения развивается высокая температура, достаточная для плавления и тугоплавких металлов, и оксида алюминия.

Плотность расплава ρ корунда при повышении температуры T снижается в соответствии с уравнением [2] $\rho = 3,03 - 1,08 \times 10^{-3}(T - 2054)$ и при температуре плавления оксида алюминия составляет 3,01 г/см³. При этом вязкость расплава не превышает 0,02 Па·с. Невысокие значения вязкости и плотности жидкого оксида алюминия способствуют оседанию и концентрации расплава лигатуры в донной части реактора.

Процесс проводится в специальных реакторах — тиглях, в которые загружается шихта для металлотермического процесса. Традиционно используют дорогостоящие водоохлаждаемые медные тигли, что связано с большими потерями тепла в ходе процесса и неполным разделением расплавов металла и шлака. Экономически и энергетически выгоднее использовать огнеупорные тигли, к футеровке которых предъявляются требования прежде всего по огнеупорности, по чистоте (материал футеровки не должен содержать железа и компонентов, меняющих химический состав лигатуры, и увеличивать смачиваемость поверхности футеровки со стороны получаемого расплава), а также по термостойкости и прочности. Актуальной является также задача технологичности изготовления футеровки, которая связана с экономическими показателями производства. В процессе получения расплава лигатуры полу-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).



И. Д. Кашеев

E-mail: kir77766617@yandex.ru

Таблица 1. Адиабатическая температура и теплота некоторых реакций металлотермического процесса

Реакции	Адиабатическая температура, К	Теплота реакции, Дж/г
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$	2100	2440
$3\text{FeO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$	2400	3247
$\text{WO}_3 + 3\text{B} = \text{WB} + \text{B}_2\text{O}_3$	2900	1873
$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	3300	5110

чается шлак. Состав шлака, а также свойства материала футеровки тигля приведены ниже:

Химический состав, мас. %:

Al_2O_3	80,0–84,0
SiO_2	1,5–4,5
FeO	0,1–0,8
CaO	8,0–12,0
Na_2O	0,5–0,9

Фазовый состав:

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	++
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	++
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	+++
$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	Мало*

Керамические свойства:

открытая пористость, %.....	35,0–38,0
кажущаяся плотность, г/см ³	2,12–2,20
водопоглощение, %.....	12,0–16,0
предел прочности при сжатии, МПа.....	3,5–5,0
огнеупорность, °С.....	> 1820

* Содержание на границе чувствительности рентгенофазового анализа до 5–7 мас. %.

Как видно, шлак представляет собой высокоглиноземистый материал высшей огнеупорности, состоящий из α - и β -корунда и алюминатов кальция. По своей природе он полностью соответствует процессу металлотермического получения лигатур тугоплавких металлов и является оптимальным сырьем для получения футеровки реактора — тигля. Для обеспечения достаточной производительности и герметичности реактора футеровка должна быть монолитной и иметь высокую скорость сушки и твердения. Для изготовления футеровки тигля предложены составы на основе шлака от производства лигатур тугоплавких металлов и двух видов связующего: каустической соды и высокоглиноземистого цемента.

Предварительно шлак измельчается на дробильной линии, состоящей из щековой дробилки и молотковой мельницы, до фракции мельче 3 мм. Зерновой состав шлака, мас. %: фракции 3–1 мм 15,0–17,0, 1–0,5 мм 15,0–17,0, 0,5–0,1 мм 53,0–57,0, мельче 0,1 мм 11,0–13,0, мельче 0,063 мм менее 4,0. По существующей технологии тигель изготавливают из огнеупорной массы, которую смешивают с

5–15 %-ным водным раствором кальцинированной соды. Твердение массы начинается при температуре около 700 °С с образованием алюмината натрия по реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ с последующей кристаллизацией гиббсита. До 800 °С эта реакция идет очень медленно; при дальнейшем повышении температуры ее скорость возрастает и при 1150 °С она заканчивается в течение 1 ч.

Приготовление массы осуществляется в Z-образном смесителе в течение 3–7 мин. Процесс получения футеровки тигля осуществляется на вибростенде с непрерывной подачей массы до полного заполнения пространства между металлическим корпусом тигля и шаблоном. Сушку тигля осуществляют выдержкой при температуре от 100 до 150 °С в течение 1,0–1,5 ч, после чего температуру термообработки повышают до 800 °С и выдерживают в течение 9,5–11,0 ч, включая время нагрева камеры сушки до заданной температуры. Такой процесс получения футеровки отличается простотой и низкой стоимостью материалов, обеспечивает высокую надежность. Недостатками такого процесса являются большая продолжительность и, соответственно, повышенный расход энергоресурсов на сушку футеровки, а также невозможность многократного использования материала для изготовления футеровки тигля. Это связано с насыщением корунда щелочами (образованием β -глинозема) и существенным (на 30–60 %) снижением прочности футеровки при использовании шлака во второй и последующий разы. При этом огнеупорность материала практически не изменяется и по своим физико-керамическим свойствам он вполне может быть использован для футеровки тигля. Для обеспечения возможности многократного использования лома футеровки и шлака от выплавки лигатур было предложено изготавливать футеровку тигля с применением классической бетонной технологии.

В ходе проведения лабораторных исследований по подбору связующих для футеровки тигля, в том числе на основе неиспользуемого вторичного шлака, разработаны рекомендации, направленные на вовлечение в процесс получения футеровки тигля непригодного шла-

Таблица 2. Составы масс для технологических испытаний

Компонент	Фракция, мм	Содержание, мас. % компонента в массе											
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Шлак первой плавки	< 3	100	100	—	—	93	—	—	—	—	—	—	—
	< 0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	10	25	35	
Лом футеровки:													
первичный	< 3	—	—	100	—	—	93	—	—	—	—	—	—
вторичный	< 3	—	—	—	100	—	—	93	93	90	—	—	—
	3–1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	—
	1–0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	—
	0,5–0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	—
Раствор соды (170 г/дм ³)	—	11	11	12	15	—	—	—	—	12	—	12	—
ВГЦ-70	< 0,063	—	—	—	—	7	7	7	—	—	—	—	—
СА-25	< 0,063	—	—	—	—	—	—	—	7	—	10	—	—
Вода (сверх 100 %), %	—	—	—	—	—	11	11	12	11	—	12	—	—

Таблица 3. Керамические свойства исследуемых образцов

Состав	Показатели* образцов, термообработанных при температуре, °С																			
	110					600					1000					1200				
	Потк, %	Ркаж, г/см ³	Ссж, МПа	W, %	Δl, %	Потк, %	Ркаж, г/см ³	Ссж, МПа	W, %	Δl, %	Потк, %	Ркаж, г/см ³	Ссж, МПа	W, %	Δl, %	Потк, %	Ркаж, г/см ³	Ссж, МПа	W, %	Δl, %
0	38	2,2	2,0	12	0	42	2,1	1,0	15,7	0,4	43	2,07	1,2	17	0,4	43	2,07	1,5	16	0,5
1	35	2,2	2,0	12	0	40	2,1	1,0	15	0,8	42	2,07	1,0	16	0,2	40	2,1	1,0	15	0,8
2	38	2,0	3,5	14	0	44	1,94	0,8	18	0,4	45	1,96	1,0	18	0	44	1,96	0,6	18	0,6
3	38	2,0	1,5	14	0	43	2,04	1,5	17	0,2	46	1,95	1,1	18	0,2	46	1,92	1,2	19	0,3
4	29	2,36	7,0	10	0	35	2,3	4,0	12	0	36	2,25	2,5	13	0,2	36	2,25	4,0	12	0,2
5	28	2,38	7,0	9,5	0	35	2,3	4,0	12	0,2	36	2,25	1,5	12	0	36	2,24	4,0	12	0,1
6	29	2,33	8,0	10	0	36	2,25	10,0	13	0,2	39	2,2	1,5	14	0,2	36	2,25	10,0	13	0,2
7	32	2,2	8,0	11	0	40	2,11	5,0	15	0,2	42	2,06	1,5	16	0,2	40	2,09	6,0	15	1,0
8	40	2,0	2,0	16	0	40	2,16	1,5	14	0,2	49	1,9	1,2	21	0,2	48	1,8	2,0	21	0,1
9	24	2,53	12,0	7,5	0	33	2,42	12,0	11	0	34	2,39	3,0	11	0	26	2,60	4,0	8,0	0
10	35	2,01	5,0	16	0	38	1,90	4,0	20	0	40	2,0	2,5	19	0	39	2,05	3,0	16	0

* Δl — усадка; остальные обозначения — в тексте.

ка. В качестве основного компонента шихты огнеупорного бетона использовали шлаки алюмотермии и лом футеровки тигля: шлак от первичной плавки, бой от лома футеровки и вторичный лом от боя футеровки, не пригодный в настоящее время для изготовления футеровки тигля. В качестве связующих материалов использованы: кальцинированная сода по ГОСТ 5100, высокоглиноземистый цемент ВГКЦ-75 по ТУ 5737-006-00284345–99, глиноземистый цемент ГЦ-40 по ГОСТ 969, высокоглиноземистый цемент СА-25 фирмы «Almatis», суперпластификатор С-3 по ТУ 5870-002-58042865–03. Составы исследуемых масс дозировали весовым методом и смешивали в смесителе принудительного действия типа «Айрих». Из масс формовали образцы высотой и диаметром 50 мм методом виброформования в металлические разборные формы при влажности массы 10–12 %. Образцы термообработывали в муфельных электропечах при 110, 600, 1000 и 1200 °С.

Технологические испытания проведены на основе трех видов шлаков и двух типов вяжущих: раствора кальцинированной соды (контрольные составы) и высокоглиноземистых цементов различных производителей. Составы масс представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что:

— составы 1 (100 % первичного шлака на щелочной связке) и 4–7, 9 схватываются в течение 1 ч без дополнительной термообработки, составы 2, 3, 8 и 10 при нормальных условиях не схватываются в течение 24 ч и твердеют только после термообработки при 80–100 °С не менее 2 ч;

— составы на щелочной связке (0–3, 8, 10) вспучиваются в процессе твердения на 15–20 % независимо от того, происходит твердение на холоду или под воздействием тепла.

Керамические свойства образцов из исследуемых масс после термообработки приведены в табл. 3, из которой следует:



Рис. 1. Образцы футеровки керамического тигля после эксплуатации: *а* — зона выше уровня металла; *б* — зона на уровне металла

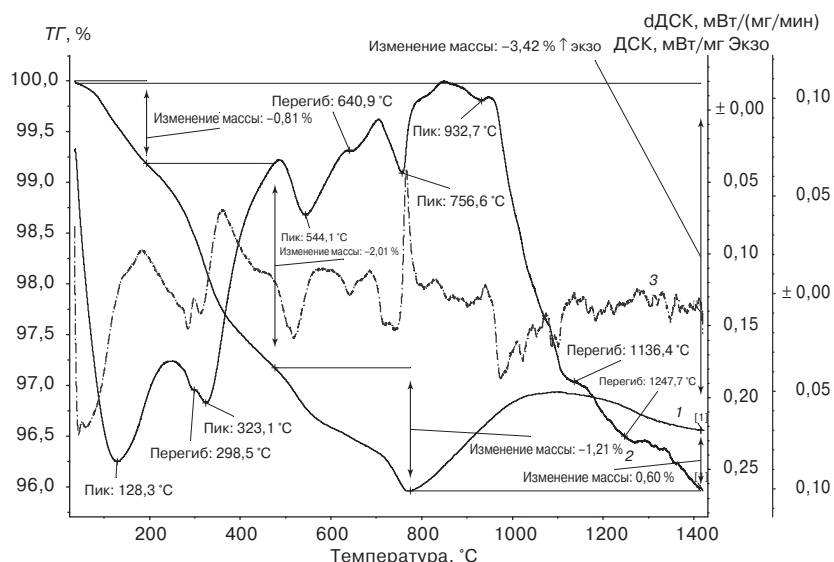


Рис. 2. Типичная дериватограмма образцов после эксплуатации: 1 — кривая потери массы (ТГ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК); 3 — производная по кривой тепловых эффектов

— используемый в настоящее время состав бетона на натрийалюминатной связке обеспечивает открытую пористость $P_{отк}$ футеровки порядка 38–40 % (составы 0 и 1), водопоглощение W 13–16 % и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ 3–10 МПа;

— использование в качестве сырья только первичного или только вторичного лома футеровки (составы 2 и 3, см. табл. 2, 3) приводит к образованию менее плотной и прочной структуры футеровки (увеличение $P_{отк}$ с 35 до 38 % и W с 12 до 14 %, уменьшение кажущейся плотности $\rho_{каж}$ с 2,2 до 2,0 г/см³ и $\sigma_{сж}$ с 2,0 до 1,5 МПа);

— использование в качестве связки высокоглиноземистого цемента (составы 4–7) устраняет вспучивание образцов в процессе твердения и способствует образованию более плотной структуры;

— вид высокоглиноземистого цемента (ВГЦ-70 — составы 4–6 или СА-25 — состав 7)

существенного влияния на свойства футеровки не оказывает;

— изменение зернового состава бетонной смеси на более оптимальный с точки зрения наплотнейшей укладки бетона приводит к уменьшению $P_{отк}$ и W и увеличению $\sigma_{сж}$ и $\rho_{каж}$ образцов, изготовленных из вторичного лома футеровки по действующей технологии (составы 9 и 10).

В зерновом составе производственной шихты в большом количестве (54–56 %) присутствует средняя фракция (0,1–0,5 мм), которая при укладке бетона «раздвигает» крупные зерна и тем самым увеличивает $P_{отк}$ до

38–40 %. Снижение содержания этой фракции до 15 % (составы 9 и 10) способствует уплотнению структуры и снижению $P_{отк}$ образцов до 24–35 %. Заметное снижение $P_{отк}$ (до 24 %) наблюдается у образцов состава 9, в котором присутствует дисперсный цемент СА-25 в количестве 10 мас. %. Последний, являясь высокодисперсным материалом, способствует снижению $P_{отк}$ футеровки.

Применение алюмината натрия в качестве связки в составе виброзаливной массы целесообразно при использовании в качестве наполнителя корунда первой плавки. При повторном применении такого порошка (после двух или более кратного использования) защитная оболочка на поверхности зерен корунда из $NaAl_{11}O_{17}$ блокирует его от взаимодействия с раствором соды и $\sigma_{сж}$ образцов резко снижается. Например, у образцов составов 2 и 3 $\sigma_{сж}$ после сушки при 110 °C составлял соответствен-

Таблица 4. Состав масс для промышленных испытаний

Компонент	Количество компонента, мас. %	
	в составе 1	в составе 2
Шлак:		
первичный	30	20
вторичный	60–63	–
Лом футеровки	–	70–73
Высокоглиноземистый цемент ВГЦ-75	7–10	
Суперпластификатор С-3	0,1–0,2	
Вода (сверх 100 %)	10–12	
Итого	107–112	

но 3,5 и 1,5 МПа, а после нагрева при 1200 °С снизился до 0,6 и 1,2 МПа. Таким образом, использование водного раствора соды в качестве связки при многократном использовании отработанной футеровки не обеспечивает требуемой надежности и ведет к постепенному снижению $\sigma_{сж}$ футеровки. Применение гидравлического

связующего в виде высокоглиноземистого цемента выявило преимущество такого типа связки по сравнению с алюминатами натрия.

Все компоненты предварительно смешивали в сухом виде и перед виброзаливкой в смесь вводили воду. Количество цемента рассчитывали из условия минимального содержания СаО в шихте и обеспечения требуемой технологической прочности футеровки тигля. Так, при введении 7 % ВГЦ-75 в шихту поступает примерно 2,0–2,1 % СаО. На предприятиях металлургического комплекса при изготовлении виброзаливной корундовой футеровки в состав шихты вводят не более 5 % высокоглиноземистого цемента [3]. Все испытанные шихты (составы 4–7) имели более высокий $\sigma_{сж}$ как после сушки при 110 °С (7–8 МПа), так и после термообработки при 600, 1000, 1200 °С (см. табл. 3); $\sigma_{сж}$ лабораторных образцов из вторичного лома (состав 6) намного выше, чем у образцов из исходного шлака (первичной плавки — состав 4, см. табл. 2), и составил после термообработки при 1200 °С 10 МПа. Однако следует

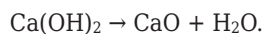
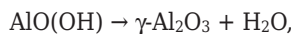
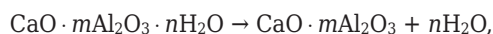
Таблица 5. Химический состав образцов футеровки после эксплуатации, мас. %

Состав	Определяемый элемент	Результат анализа, мас. %						
		1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
1	Ag	0,221	0,003	<0,0006	0,003	0,011	0,006	0,006
2	Al	42,18/79,7	38,50/72,75	41,73/78,9	44,84/84,7	45,21/85,4	44,77/84,6	42,73/80,7
3	As	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
4	B	0,180/0,58	0,149/0,48	0,147/0,47	0,110/0,35	<0,004	0,087	0,082
5	Ba	0,00100	0,00058	0,00071	0,00062	0,00121	0,00060	0,00079
6	Be	0,000061	0,000031	<0,000009	0,000010	0,000041	0,000041	0,000061
7	Ca	8,4941/11,9	6,2395/8,74	6,0581/8,48	7,5556/10,58	7,5736/10,6	6,3491/8,89	7,2491/10,15
8	Cd	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0001
9	Co	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
10	Cr	0,0162	0,0119	0,0186	0,0102	0,0175	0,0119	0,0190
11	Cu	0,054	0,033	0,138	0,021	0,011	0,107	0,015
12	Fe	0,618/0,88	0,232/0,33	0,195/0,28	0,303/0,43	0,314/0,45	0,482/0,69	0,581/0,83
13	Hg	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
14	K	0,122/0,15	<0,06	<0,06	0,095	0,178/0,1	0,075	0,154
15	Li	0,0027	<0,0006	0,0026	<0,0006	0,0042	0,0013	0,0027
16	Mg	0,0618	0,0478	0,0471	0,0599	0,0613	0,0510	0,0616
17	Mn	0,008	0,005	0,004	0,006	0,005	0,006	0,008
18	Mo	0,0045	0,0037	0,0063	0,0054	0,0118	0,0207	0,0046
19	Na	0,587/0,79	0,636/0,86	0,054/0,07	1,124/1,52	0,612/0,82	0,324/0,44	0,423/0,57
20	Ni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
21	P	<0,008	<0,008	<0,008	0,012	0,015	<0,008	0,008
22	Pb	5,1383/5,54	0,0111	<0,002	0,0045	<0,002	<0,002	<0,002
23	S	0,217/0,65	0,077	0,175	0,032	0,071	0,102	0,102
24	Sb	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
25	Se	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
26	Si	0,2631/0,56	0,1628/0,35	0,3990/0,85	0,2715/0,58	0,1282/0,27	0,1793/0,38	0,1356/0,29
27	Sr	0,0064	0,0041	0,0051	0,0053	0,0085	0,0048	0,0058
28	Ti	0,0304	0,0505	0,0039	0,0767	0,0323	0,0294	0,0118
29	V	1,6646/2,97	1,0083/1,8	15,4426/27,57	1,5586/2,78	1,9465/3,48	2,8420/5,07	1,7049/3,04
30	Zn	0,0308	0,0062	0,0338	0,0067	0,0063	0,0132	0,0039
31	Zr	0,0019	0,0020	0,0060	0,0086	0,0040	0,0039	0,0030

иметь в виду, что в интервале 800–1000 °С происходит разложение гидроалюминатов кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), в связи с чем $\sigma_{\text{сж}}$ футеровки может снизиться до 1,5–2,5 МПа (см. табл. 3), но он все равно останется выше, чем у образцов на связке из алюмината натрия (1,0–1,2 МПа, составы 1 и 2). Высокая реакционная способность продуктов разложения при дальнейшем нагреве способствует интенсивному спеканию и росту $\sigma_{\text{сж}}$ образцов, и при температуре обжига 1200 °С он достигает 4 МПа (составы 4 и 5), 6 МПа (состав 7) и 10 МПа (состав 6). У образцов составов 1 и 2 на связке из алюминатов натрия с повышением температуры термообработки до 1200 °С рост $\sigma_{\text{сж}}$ не наблюдается и остается на уровне от 0,6 до 1,5 МПа (см. табл. 3). На основании лабораторных исследований для промышленных испытаний были выбраны составы масс, приведенные в табл. 4.

Из масс были изготовлены тигли для промышленных испытаний. Все тигли показали безаварийную эксплуатацию, качественные поверхность и состав слитка, лигатуры. После эксплуатации футеровка тигля приобрела зональное строение (рис. 1). В образце из зоны выше уровня металла выделены две зоны (см. рис. 1, а) — рабочая (1-12-1) и переходная (1-12-2). В образце из зоны на уровне металла выделено пять зон (см. рис. 1, б) — рабочая (2-12-1), переходная (2-12-2 и 2-12-3) и наименее измененная (2-12-4 и 2-12-5). Химический состав образцов по зонам представлен в табл. 5. Анализ химического состава образца проводили с помощью оптического эмиссионного спектрометра «iCAP 6300 Duo» фирмы «Thermo scientific», США. Из табл. 5 видно, что главным оксидным компонентом образцов является Al_2O_3 , содержание которого колеблется в пределах 72,7–85,4 мас. %. В заметном количестве присутствует CaO (от 8,4 до 11,9 мас. %). Количество других оксидов незначительно: Na_2O 0,07–0,86 %, Fe_2O_3 0,28–0,88 %, SiO_2 0,27–0,85 %, кроме V_2O_5 1,8–27,6, появление которого обусловлено технологией производства лигатуры. Минеральный состав материала после эксплуатации определяли рентгенофазовым (РФА) и петрографическим анализами, а также комплексной дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК). Типичные результаты ДСК показаны на рис. 2. При нагревании образцов фиксируются эффекты, характерные для продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента и щелочных алюминатов.

В интервале 20–800 °С происходит полная или частичная дегидратация гидроалюминатов кальция, гидратов кальция и алюминия:



Вторым важным физико-химическим процессом в этом температурном интервале является первичное образование эвтектической жидкой фазы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (при температуре 740–780 °С, фиксируемого эндоэффекта на всех термограммах — рис. 2). В результате протекания вышеуказанных процессов постепенно в пространстве и во времени формируется переходная от гидроалюминатной к слабоспеченной микроструктура матрицы бетона. При этом прочность повышается в направлении, обратном движению теплового потока.

Высокотемпературная стадия (800–1800 °С), наблюдаемая исключительно в тонком поверхностном слое рабочей зоны тигля, характеризуется более интенсивным спеканием материала с формированием пористой керамической структуры. Интенсификации спекания способствует частичное окисление металлических фаз с образованием оксидов, фиксируемое при весом масс на кривых ТГ (рис. 2). Например, ванадий окисляется с образованием четырех оксидов VO , V_2O_3 , VO_2 и V_2O_5 с температурой плавления соответственно 1830, 1970, 1545 и 680 °С. Продуктами окисления титана являются TiO , Ti_2O_3 и TiO_2 с температурой плавления 1780, 1830 и 1870 °С соответственно. Образующиеся оксиды тугоплавких редких металлов Me_mO_n оказывают минерализующее воздействие на спекание высокоогнеупорных минералов футеровки керамических тиглей как в твердой фазе (за счет гетеровалентных твердых растворов в Al_2O_3), так и в жидком состоянии в связи с увеличением количества расплава в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Me}_m\text{O}_n$. Особо следует отметить, что почти все низшие оксиды тугоплавких редких металлов являются огнеупорными соединениями (огнеупорность >1580 °С).

Примерный количественный фазовый состав образцов по данным РФА и ДСК представлен в табл. 6 и 7. В табл. 7 приведен уточненный минеральный состав зон исследуемых образцов на основании результатов всех трех видов анализа. Как видно из табл. 7, минеральной основой образцов, отобранных из тигля после эксплуатации, является сочетание двух главных глиноземсодержащих минералов: корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бонита $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того,

Таблица 6. Фазовый состав исследуемых образцов по результатам РФА и ДСК

Фаза	Массовая доля фазы, %, в образце						
	1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	35–45	35–45	70–80	45–55	40–50	40–50	35–45
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	35–45	35–45	20–30	25–35	30–40	35–45	45–55
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	3–5	3–5	–	7–10	7–10	5–7	1–3
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3–5	3–5	1–3	–	1–3	3–5	3–5
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	7–10	8–11	–	15–20	8–11	5–7	3–5
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	–	3–5	–	–	–	1–3	3–5
CaCO_3	3–5	2–3	–	–	–	2–3	2–3

Таблица 7. Минеральный состав исследуемых образцов

Минерал (фаза)	Содержание минерала (фазы), мас. %, в образце						
	1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30–35	40–45	20–25	25–30	30–35	30–35	35–40
Бонит $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	20–25	30–35	55–60	45–50	40–45	40–45	40–45
β -Глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	9–10	10–12	–	8–10	6–8	3–5	2–4
$\Sigma (\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	8–10	8–10	2–3	8–10	10–12	6–8	6–8
Стеклофаза $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	2–3	1–2	1–2	–	–	–	–
Гидрогранат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	1–2	–	–	–	–	–
Бёмит $\text{AlO}[\text{OH}]$	–	–	2–3	3–5	3–5	4–6	4–6
Металл (лигатура) V_mAl_n	15–20	0,5–1,0	10–12	2–3	1–2	2–3	1–2
Оксиды ванадия V_mO_n	3–5	0,1–0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,3	< 0,3
Кальцит $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0
Сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,1–0,3	0,2–0,4	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2

имеются β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и стеклофаза сложного состава $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Водосодержащие соединения представлены продуктами взаимодействия высокоглиноземистого цемента с водой — гидроалюминатом кальция (гидрогранатом) и бёмитом $\text{AlO}[\text{OH}]$. Во всех образцах в различном количестве установлено присутствие металлической фазы (лигатуры) и продуктов ее частичного окисления. Металлическая фаза в образцах состава 2, судя по химическому составу зон (см. табл. 5), содержит ванадий. Вторичные минералы, образующиеся в результате «высаливания» водорастворимых соединений при сушке образцов после смачивания их водой, представлены содой $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и карбонатом кальция $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, количество которых не превышает 1,0 мас. %.

Таким образом, на основании трех методов анализа установлено, что вещественный состав тигля соответствует корундовому бетону, в котором корунд, бонит и β -глинозем — типичные минералы алюмотермического способа производства металлов, а вяжущее представлено высокоглиноземистым цементом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Корунд, бонит и β -глинозем являются высокоогнеупорными минералами с температурой плавления соответственно 2050, 1850 и 2000 °С. Микроструктура образцов различных зон тигля после эксплуатации показана на рис. 3 и 4.

Все образцы имеют следующие особенности макро- и микроструктуры:

- относительно высокую общую пористость (в среднем 35–45 %), что приближает исследуемый материал к теплоизоляционным материалам;

- широкий интервал размеров (диаметров) пор — от микронных (5–70 мкм) до макропор (0,5–1,3 мм);

- зернистая часть образцов представлена плавным материалом, состоящим из корунда, бонита и β -глинозема с микровключениями металлических фаз; размер зерен огнеупорных фаз 2,5–0,1 мм;

- тонкодисперсная составляющая (матрица) имеет более сложный минеральный состав. Кроме перечисленных трех высокоогнеупорных минералов она содержит дополнительно менее тугоплавкие алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления соответственно 1770 и 1600 °С;

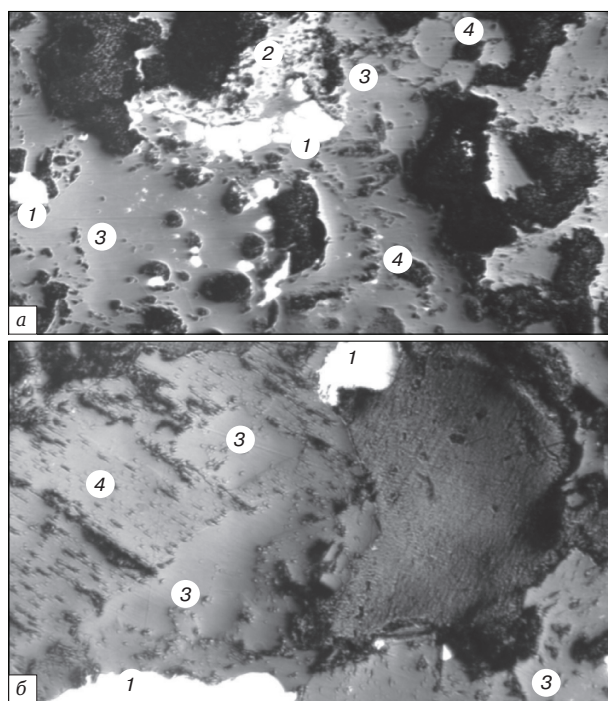


Рис. 3. Микроструктура рабочей (а) и переходной (б) зон образца (см. рис. 1, а): 1 — металлическая фаза; 2 — оксиды металла (окалина); 3 — бонит и β -глинозем; 4 — корунд; темное — поры (круглой и неправильной форм). $\times 150$. Свет отраженный

— три минеральные фазы имеют переменный химический состав: бесцветные кристаллы, практически чистые, соответствующие их химическим формулам, и окрашенные кристаллы, содержащие в твердом растворе Ti^{3+} синий корунд — сапфир $(Al, Ti)_2O_3$, розовый корунд — $(Al, Cr)_2O_3$ и аналогично окрашенные бонит и β -глинозем с теми же изоморфными примесями.

Микрозональность в образцах визуально определяется по высокому относительному содержанию макровключений металла в рабочей (горячей) зоне, большей ее плотности, окраске и прочности (см. рис. 3, а и 4, а). В направлении температурного градиента от рабочей зоны к наименее измененной заметно уменьшается прочность, резко увеличивается пористость, наблюдается отсутствие макровключений металлических фаз. В переходных и наименее измененных зонах имеются остаточные продукты гидратации высокоглиноземистого цемента в виде гидрограната и бёмита (см. табл. 6).

Установлено, что при службе в футеровке тигля формируется зональность инфильтрационно-перекристаллизационного происхождения. Заметной коррозии рабочей поверхности реагентами плавки не обнаружено. Небольшой износ эрозией металлическим расплавом существенно не снижает стойкость тигля. Специ-

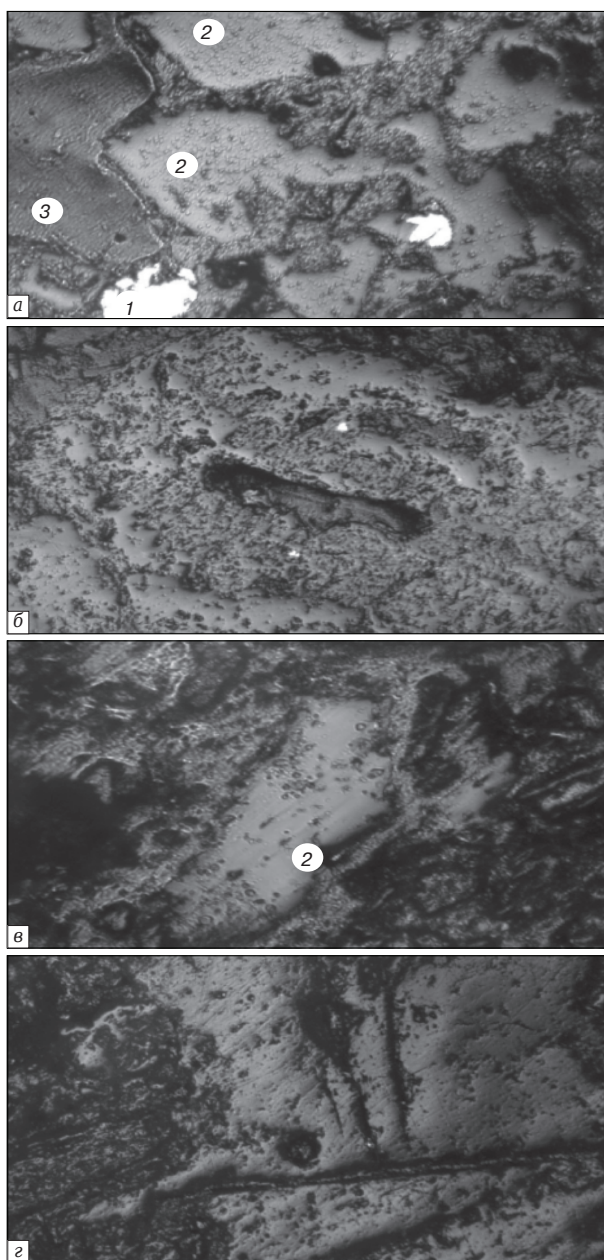


Рис. 4. Микроструктура рабочей (а), переходной (б, в) и наименее измененной (з) зон образца (см. рис. 1, б) после эксплуатации: 1 — металлическая фаза и окалина; 2 — бонит и β -глинозем; 3 — корунд; серое — алюминаты кальция; черное — поры. $\times 150$. Свет отраженный

фическая микроструктура и минеральный состав футеровки керамических тиглей в целом определяют удовлетворительную износостойкость футеровки в существующих условиях эксплуатации. В связи с полиминеральным составом и наличием главных фаз с резко различающимся ТКЛР (у корунда $5,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, у бонита $9,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) термостойкость исследуемого бетона должна быть достаточно высокой. Положительно влияет на термостойкость также малый модуль упругости материала в связи с низкими плотностью и механи-

ческой прочностью. Присутствие β -глинозема $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ может несколько снизить стойкость футеровки в связи с диссоциацией этого соединения и испарением Na_2O выше 1300°C . В результате разложения β -глинозем превращается в корунд со значительным повышением пористости [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы и технология изготовления футеровки тиглей с использованием корун-

да, образующегося в ходе алюмотермического метода получения лигатуры, и лома футеровки предыдущих тиглей. Наиболее рациональным является состав шихты, содержащей корунд в количестве 92,5–94,0 мас. %, высокоглиноземистый цемент (6,0–7,5 мас. %) и реологические добавки (0,3–0,5 мас. %). Разработанные составы шихт и технологии изготовления тиглей прошли промышленное опробирование в условиях ОАО «Уралредмет» при выплавке лигатур алюмотермическим методом и применяются при производстве лигатур.

Библиографический список

1. **Гасик, М. И.** Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. — М. : Интермет Инжиниринг, 1999. — 764 с.
2. **Маурах, М. А.** Жидкие тугоплавкие оксиды / М. А. Маурах, Б. С. Мишин. — М. : Metallurgia, 1979. — 298 с.
3. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочное издание. В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров / под ред. И. Д. Кашеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 663 с.
4. **Галахов, Ф. Я.** Изучение условий перерождения β -глинозема в корунд / Ф. Я. Галахов // Труды 4-го совещания по экспериментальным материалам минералогии и петрографии. Вып. 1. — М. : АН СССР, 1951. — С. 77–82. ■

Получено 17.03.14

© И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. Н. Рылов,
А. Ю. Райков, А. П. Алёшин,
М. В. Трубачёв, С. А. Вохменцев,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи



Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества

6–10 октября 2014 г.

Владимирская область, г. Суздаль,
гостинично-туристический комплекс
«Суздаль» (ГТК «Суздаль»)

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в работе V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», которая является крупным международным научным форумом, охватывающим фундаментальные основы разработки наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особоочистых, керамических, полимерных и композиционных; технологические основы создания наноматериалов; проблемы анализа, аттестации функциональных наноматериалов и их применение; экономическую эффективность использования инновационных разработок в этой области.



Регистрация и прием тезисов проводится только на сайте <http://www.fnm.imetran.ru>
Рабочие языки конференции — русский и английский
Материалы конференции — сборник трудов и программа конференции

Контакты:

E-mail: fnm@imetran.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 135 основного корпуса ИМЕТ РАН.

По вопросам регистрации и бронирования гостиницы:

Лещинская Кира Владимировна,
Просвирнин Дмитрий Викторович.

Тел.: +7 (499) 135-96-62.

<http://www.fnm.imetran.ru>