



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

**20–21 МАЯ  
2021 ГОДА**

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

## МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ



**МАГНЕЗИТ**  
вместе создавать

Информационная поддержка –  
журналы «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «METAL RUSSIA»,  
портал НИТУ «МИСИС»,  
«БРЕНД-СЕРВИС. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ»  
ИА «МЕТАЛЛ-КУРЬЕР»

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ  
ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ.  
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ.  
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

НИТУ «МИСИС»

119049, МОСКВА, ЛЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, Д.4  
ТЕЛ.: +7(495) 955-01-82  
E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU  
WWW.KOM.MISIS.RU

**СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК**

**5**

**МАЙ 2021**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**  
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

|                   |                   |                                    |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| БЕЛЯКОВ А. В.     | ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. | ANEZIRIS CHRISTOS G.<br>(ГЕРМАНИЯ) |
| БАЖИН П. М.       | ПИВИНСКИЙ Ю. Е.   | ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)        |
| БОРЗОВ Д. Н.      | СОКОВ В. Н.       | EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)          |
| ВЕРЕЩАГИН В. И.   | СОКОЛОВ В. А.     | GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)         |
| ВОРОНИНА О. Б.    | СОСКОВЕЦ О. Н.    | JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)            |
| ГОРБАНЕНКО В. М.  | СТОЛИН А. М.      | MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)        |
| ГОРОХОВСКИЙ А. М. | СУВОРОВ С. А.     | PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)      |
| ДАВЫДОВ С. Я.     | ТАРАСОВСКИЙ В. П. | RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)          |
| ДОРОГАНОВ В. А.   | ФИЛОНОВ М. Р.     | SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)        |
| ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.    | ШЕВЧИК А. П.      | STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)            |
| КУЗНЕЦОВ Д. В.    | ШЕШУКОВ О. Ю.     | WOHRMEYER CHRISTOPH<br>(ГЕРМАНИЯ)  |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.     | ЮРКОВ А. Л.       |                                    |
| ЛУКИН Е. С.       |                   |                                    |
| МОЖЖЕРИН В. А.    |                   |                                    |

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына*  
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*  
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*  
Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой  
по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций.  
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@misys.ru](mailto:ognemet@misys.ru)



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются  
в журнале «Refractories and Industrial Ceramics»,  
издаваемом международным информационно-издательским  
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ООО «Первая оперативная типография»  
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5  
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России  
для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук,  
в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий.  
Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) —  
в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых  
материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.  
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов  
опубликованных материалов

Подписано в печать 07.05.21. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 20,00.  
Заказ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....3

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Джермейко А. Дж.** Закат эры рабочей углеродистой футеровки металлоприемника доменной печи?.....72

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Соколов В. А., Гаспарян М. Д.** Плавнелитые хромосодержащие огнеупоры и перспективы их промышленного производства.....88**Кузин В. И., Зубашенко Р. В., Тимошенко Д. А., Трубицын М. А.** Получение тонкодисперсных глиноземов NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14 для низкоцементных огнеупорных бетонов.....94

## ТЕПЛОТЕХНИКА

**Матюхин В. И., Матюхина А. В., Кох Э. Г.** Особенности тепловой работы ванн регенеративных печей для получения минерального расплава.....98

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Суворов С. А., Шевчик А. П., Козлов В. В., Арбузова Н. В.** Подавление обезуглероживания и ресурсные характеристики карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей.....104

## Обзорная статья

**Пивинский Ю. Е., Дякин П. В.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем.....113**Уразаева Э. М., Руми М. Х., Нурматов Ш. Р., Ирматова Ш. К., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А.** Влияние технологических факторов на теплопроводность легковесных огнеупоров.....126**Болоцкая А. В., Михеев М. В., Бажин П. М., Столин А. М., Титова Ю. В.** Получение методом СВС-экструзии компактных керамических материалов на основе системы Ti-B, модифицированных наноразмерными частицами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....132**Пашук Е. Г., Кардашова Г. Д., Халилов Ш. А.** Резонансная ультразвуковая спектроскопия карбидкремниевой керамики SiC-AIN.....136**Кузин В. В., Козочкин М. П., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю.** Чувствительность виброакустического сигнала к изменению состояния поверхностного слоя керамики при трении.....141

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

**Тарасовский В. П.** Научно-технический семинар «Перспективные материалы и технологии изделий из них».....147**Кононов В. А., Алпатов А. А., Кононов Н. В., Раков Б. В.** Разливке стали с применением шибберных систем в России — 45 лет.....150

Abstracts.....158

INTERNATIONAL CONFERENCE OF  
REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

THESES OF REPORTS.....3

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Dzermejko A. J.** The end of the era of the working carbon lining of the blast furnace metal receiver?.....72

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Sokolov V. A., Gasparyan M. D.** Fused-cast chrome-containing refractories and prospects for their industrial production.....88**Kuzin V. I., Zubashchenko R. V., Timoshenko D. A., Trubitsyn M. A.** Production of fine-ground aluminas NK-Alumina 11 and NK-Alumina 14 for low-cement refractory castables.....94

## HEAT ENGINEERING

**Matyukhin V. I., Matyukhina A.V., Koch E. G.** Features of thermal operation of bath regenerative furnaces for production of mineral melt.....98

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Suvorov S. A., Shevchik A. P., Kozlov V. V., Arbuzova N. V.** Suppression of decarbonization and resource characteristics of carbonated spinel-corundum refractories in steel-ladle lining.....104

## Review article

**Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V.** Cement free refractory castable. Part 8. Features of the structure, sintering and mullitization of high-alumina matrix systems.....113**Urazaeva E. M., Rumi M. Kh., Nurmatov Sh. P., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Zufarov M. A.** Influence of technological factors on the thermal conductivity of lightweight refractories.....126**Bolotskaya A. V., Mikheev M. V., Bazhin P. M., Stolín A. M., Titova Yu. V.** Preparation by SHS-extrusion method of compact ceramic materials based on the Ti-B system, modified with nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles.....132**Pashuk E. G., Kardashova G. D., Khalilov Sh. A.** Resonant ultrasound spectroscopy of silicon carbide ceramics SiC-AIN.....136**Kuzin V. V., Kozochkin M. P., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu** Sensitivity of a vibroacoustic signal to a change in the state of the surface layer of ceramics during friction.....141

## INFORMATION

**Tarasovskii V. P.** Scientific and technical seminar «Advanced materials and technology of products from them».....147**Kononov V. A., Alpatov A. A., Kononov N. V., Rakov B. V.** 45 years of steel casting using slide gate systems in Russia.....150

Abstracts.....158

**20–21 МАЯ  
2021 ГОДА**

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

# МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ **ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ**



## **ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА —  
ЖУРНАЛЫ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»,  
«METAL RUSSIA», ПОРТАЛ НИТУ «МИСИС»,  
«БРЕНД-СЕРВИС. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ»  
ИА «МЕТАЛЛ-КУРЬЕР»

## СОДЕРЖАНИЕ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Беляков А. В., Церман С. И.</b> Влияние обрабатываемости хрупкого неметаллического материала на выбор оптимальной структуры алмазного инструмента.....                                                                                         | 6  |
| <b>Беляков А. В., Церман С. И.</b> Металломатричные композиционные материалы в сегментах алмазных инструментов для интенсивной механической обработки хрупких неметаллов.....                                                                     | 7  |
| <b>Берсенева И. С., Вохмякова И. С., Брагин В. В.</b> Технологические возможности повышения стойкости футеровки при производстве железорудного сырья.....                                                                                         | 7  |
| <b>Борзов А. Н.</b> Моделирование высоты слоя материала при переходе с ленточного на кольцевой конвейер.....                                                                                                                                      | 8  |
| <b>Гилязова И. Р., Солдатов А. И., Боровик С. И.</b> Связующее для углеродных композиционных материалов на основе терморасширенного графита.....                                                                                                  | 8  |
| <b>Гладких И. В.</b> Промышленные отходы как источник минерального техногенного сырья для производства алюмосиликатных материалов.....                                                                                                            | 9  |
| <b>Дацко И. А., Данилова Ю. В., Мухамедеев Н. Е.</b> Ресурсосберегающие технологии производства неформованных огнеупоров.....                                                                                                                     | 10 |
| <b>Дзюзер В. Я.</b> Расчет структуры футеровки канала питателя стеклоформирующей машины.....                                                                                                                                                      | 10 |
| <b>Дмитриев А. И., Григорьев А. С., Шилько Е. В., Андреев К.</b> Развитие формализма метода дискретных элементов для динамического анализа разрушения и прогнозирования состояния огнеупорных материалов при термомеханическом воздействии.....   | 11 |
| <b>Заболотский А. В., Хадыев В. Т., Мигашкин А. О., Турчин М. Ю.</b> О характере разрушения огнеупоров рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей.....                                                                                       | 12 |
| <b>Зубашенко Р. В.</b> Исследование кинетики помола кальцинированного глинозема.....                                                                                                                                                              | 12 |
| <b>Кийк А. А., Кормина И. В.</b> Брикетирующие углеродсодержащих материалов.....                                                                                                                                                                  | 13 |
| <b>Колесников С. А.</b> Дискретно-гетерогенный механизм прогрева анизотропных огнеупорных материалов и повышение их термопрочности.....                                                                                                           | 13 |
| <b>Котенко А. А., Чугунова И. А.</b> Экзотермические вставки — влияние на производственный процесс.....                                                                                                                                           | 15 |
| <b>Кушнерев И. В., Кочу А. В., Платонов А. А.</b> Термодинамическое моделирование химического износа огнеупорных изделий рабочей футеровки вельц-печи.....                                                                                        | 15 |
| <b>Марочкин О. А.</b> Контролируемые потоки стали в промежуточных ковшах МНЛЗ.....                                                                                                                                                                | 16 |
| <b>Словиковский В. В., Гуляева А. В.</b> Огнеупорные изделия с регулируемой теплопроводностью, не подверженные температурному сколу.....                                                                                                          | 17 |
| <b>Чистякова Т. Б., Новожилова И. В., Козлов В. В.</b> Электронная информационно-образовательная среда для подготовки специалистов в области ресурсосберегающего и экологически безопасного управления сталеплаильным конвертерным процессом..... | 17 |
| <b>Шилько Е. В., Дмитриев А. И., Коноваленко И. С., Григорьев А. С.</b> Моделирование деформации и разрушения водонасыщенных хрупких пористых материалов композиционного состава при динамических механических и термических воздействиях.....    | 18 |
| <b>Шьяртано С.</b> Умный дизайн желобов доменной печи от TRB.....                                                                                                                                                                                 | 19 |
| <b>Юрков А. Л., Малахо А. П., Авдеев В. В.</b> Материалы на основе терморасширенного графита.....                                                                                                                                                 | 19 |
| <b>Эшлок С., Лебедев И. В.</b> Мировой опыт применения кианита и муллита из Вирджинии (США) в огнеупорных материалах.....                                                                                                                         | 19 |

## ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

|                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Данилов Д. В., Данилова О. Ю., Кулёмина Г. И., Попов О. А., Ушакова Н. В.</b> Служба карбидкремниевых изделий производства ОАО «Волжский абразивный завод»..... | 20 |
| <b>Дацко И. А., Мигашкин А. О., Данилова Ю. В.</b> Огнеупорные бетоны для патрубков циркуляционных РН-вакууматоров.....                                            | 21 |
| <b>Денисов Д. Е., Некрасова О. К.</b> Бетоны с регулируемой плотностью и бетоны на кремнезольных связующих — особенности применения.....                           | 22 |
| <b>Ерошин М. А., Марченко Д. А., Фахрутдинова М. Р.</b> Магнезитовый тиксотропный бетон марки MAGCAST P88 и изделия на его основе MAGSTONE P88.....                | 23 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Зубашенко Р. В.</b> Теория и практика получения конструкционно-теплоизоляционных термостойких изделий системы $Al_2O_3-SiO_2$ с низкой теплопроводностью.....                                                                              | 23 |
| <b>Зубашенко Р. В., Кузин В. И.</b> Пенокерамический алюмосиликатный наполнитель.....                                                                                                                                                         | 24 |
| <b>Красный Б. Л., Иконников К. И., Лемешев Д. О., Галганова А. Л., Сизова А. С.</b> Огнеупорные теплоизоляционные материалы, полученные с использованием техногенного сырья — легких алюмосиликатных компонентов летучей золы.....            | 24 |
| <b>Лейтзел Т., Махоски Дж., Штойер К., Тейлор Р., Дьячек Т. А., Шуклинов А. В.</b> Циркониевые огнеупоры компаний Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics для МНЛЗ, производства металлических порошков и для других областей применения..... | 25 |
| <b>Манашев И. Р., Манашева Э. М.</b> Опыт производства и применения композиционных антиоксидантов на основе нитридов по СВС-методу в углеродсодержащих огнеупорах.....                                                                        | 26 |
| <b>Мигашкин А. О., Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А.</b> Огнеупоры Группы «Магнезит» для агрегатов внепечной обработки стали.....                                                                                                     | 27 |
| <b>Сакулин А. В., Гершкович С. И., Иксанов Ф. Р., Михайлов Д. А., Витовский А. В., Мусевич В. А., Никитин А. А.</b> Тонкостенная керамика АО БКО.....                                                                                         | 28 |
| <b>Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И.</b> Масса Группы «Магнезит» для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей.....                                                                                                              | 28 |

## ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Давыдов С. Я.</b> Решение проблем перемещения горячих грузов в контейнерах.....                                                                          | 29 |
| <b>Давыдов С. Я., Макаров В. Н., Апакашев Р. А., Макаров Н. В., Кожушко Г. Г.</b> Бустерное устройство для перемещения и подъема сыпучих материалов.....    | 30 |
| <b>Катаев А. В., Пономарев В. Б., Постовой И. В.</b> Разработка промышленного воздушного сепаратора для замкнутого цикла измельчения ванадиевого шлака..... | 30 |

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Абызов В. А., Посаднова Н. Е.</b> Применение отходов шамотного производства в технологии жаростойкого фосфатного газобетона.....                                                                           | 31 |
| <b>Абызов В. А., Черногорлов С. Н.</b> Жаростойкий вермикулитобетон на глиноземистом вяжущем, модифицированном шлаком ферротитана.....                                                                        | 32 |
| <b>Антипов М. С., Прокопцев А. Д., Столин П. А., Бажин П. М.</b> Разработка металлокерамического материала на основе карбида титана для повышения стойкости шибберных затворов.....                           | 32 |
| <b>Антонович В., Зданевичус П., Стонис Р., Спудулис Э., Корякин А., Шахменко Г., Татаринцев А.</b> Исследование деструкции жаростойкого шамотного бетона при его резком нагреве и охлаждении.....             | 33 |
| <b>Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Хазин М. Л., Красиков С. Н.</b> Исследование взаимодействия кварцевого огнеупора с алюминием и его сплавами.....                                                            | 33 |
| <b>Бейлина Н. Ю., Петров А. В., Стариченко Н. С.</b> Взаимодействие сырьевых компонентов в коксоплавовых композициях.....                                                                                     | 34 |
| <b>Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В.</b> Форстеритовый бетон из техногенных отходов Ковдорского ГОКа.....                                                                                         | 35 |
| <b>Беляев И. В., Киреев А. В., Шалаев Н. И., Люхтер А. Б., Жокин А. В., Рыков В. В.</b> Лазерная резка плазменно-напыленных огнеупорных изделий из оксида алюминия.....                                       | 35 |
| <b>Беляев И. М., Истомин П. В., Истомин Е. И., Лысенков А. С.</b> Получение керамики из химически модифицированного карбида тантала.....                                                                      | 36 |
| <b>Беляев И. М., Истомин П. В., Истомин Е. И., Лысенков А. С., Надуткин А. В., Грасс В. Э.</b> Получение керамики на основе кремнийсодержащих МАХ-фаз из лейкоксенового концентрата.....                      | 36 |
| <b>Бражников Д. А., Гурина Г. И., Смирнова М. В.</b> Термодинамические основы разработки технологии изготовления периклазоуглеродистых материалов на фенолоформальдегидной смоле и активирующих добавках..... | 37 |
| <b>Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Волков В. В., Вербец Д. Б., Чеблакова Е. Г., Сапожников В. И., Сеницын Д. Ю.</b> Новый силицированный графит класса СГМ для применения в металлургии.....                   | 37 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Гилев В. Г., Оглезнева С. А., Каченюк М. Н., Сметкин А. А. Синтез MAX-фазы $Ti_2AlN$ искровым плазменным спеканием из смеси $Ti/AlN$ .....                                                                                                                                                            | 38 |
| Голобурда Е. В., Козлов В. В. Огнеупорный материал высокоглиноземистого состава для футеровки сталеразливочных ковшей.....                                                                                                                                                                            | 39 |
| Гусаров С. В., Подболотов К. Б., Хорт Н. А. Разработка алюмосиликатных и глиноземистых бетонных изделий для тепловых агрегатов.....                                                                                                                                                                   | 39 |
| Дякин П. В., Пивинский Ю. Е. ВКВС композиционного состава в системе спеченный глинозем BSA 96–ВДКС.....                                                                                                                                                                                               | 40 |
| Земляной К. Г., Коньков Д. Д., Муфтеева Л. Ф., Гиренко Г. С., Павлова И. А. Высокопористые ячеистые катализаторы для очистки выхлопных газов.....                                                                                                                                                     | 41 |
| Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э., Беляев И. М. Карбосиликотермическое восстановление оксидов переходных металлов IV–V групп.....                                                                                                                                            | 41 |
| Кардашова Г. Д., Пашук Е. Г., Халилов Ш. А. Получение керамического композита на основе карбида кремния методом искрового плазменного спекания и его упругие свойства.....                                                                                                                            | 42 |
| Кашеев И. Д., Гетман А. А., Обрубова А. П., Фарафонтова Е. П., Павлова И. А. Высокоглиноземистый шамот на основе отходов производства плавяного корунда.....                                                                                                                                          | 43 |
| Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Ивачева Н. Д. Неформованные теплоизоляционные материалы для металлургической промышленности.....                                                                                                                                                                         | 43 |
| Козлов В. В. Высокопористые и ультрапористые огнеупорные материалы, полученные методом химического вспучивания.....                                                                                                                                                                                   | 44 |
| Козлов В. В., Иванов А. В. Программный комплекс для оптимизации химического и фазового составов сталеплавильных шлаков.....                                                                                                                                                                           | 44 |
| Кривобородов Ю. Р., Потапова Е. Н., Дмитриева Е. А., Бурлов И. Ю. Высокоалюминатные низкоцементные огнеупорные бетоны на основе техногенных отходов.....                                                                                                                                              | 45 |
| Кривобородов Ю. Р., Потапова Е. Н., Дмитриева Е. А., Бурлов И. Ю. Получение высокоалюминатных низкоцементных огнеупорных бетонов с использованием техногенных отходов ООО «Тулачермет-Сталь».....                                                                                                     | 45 |
| Ломанова Н. А. Синтез и термическое поведение сложных перовскитоподобных оксидов $Bi_{1-x}Ca_xFeTiO_{15-6}$ .....                                                                                                                                                                                     | 46 |
| Мартыненко В. В., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е. Высокоогнеупорная особоплотная корундовая керамика, полученная различными методами формования.....                                                                                                                                     | 46 |
| Мартыненко В. В., Кущенко П. А., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А. Корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры, содержащие 60 % $Cr_2O_3$ , с повышенной коррозионной стойкостью к расплавам стекла Е и базальта для печей производства стекловолокна..... | 47 |
| Мартыненко В. В., Кущенко П. А., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б. Высокоогнеупорные изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для установок выращивания монокристаллов.....                                                                                          | 47 |
| Мартыненко В. В., Кущенко П. А., Шулик И. Г., Золотухина Л. Н. Корундошпинельные пробки для донной продувки стали в сталеразливочных ковшах.....                                                                                                                                                      | 48 |
| Мигашкин А. О., Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Заболотский А. В. Вертикальные трещины в сталеразливочных ковшах как фактор преждевременного вывода из эксплуатации. Успешно реализованные решения.....                                                                                                  | 49 |
| Павлова И. А., Глызина А. Э., Ивачева Н. Д., Савенков Н. И. Производство керамических изделий из диатомита Ильинского месторождения.....                                                                                                                                                              | 49 |
| Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Острякова И. В., Пивинский Ю. Е. Шлакоустойчивость керамобетонных желобных масс системы $Al_2O_3-SiC-SiO_2-C$ в восстановительной среде.....                                                                                                                       | 50 |
| Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Ткаченко Л. П. Применение новых сырьевых материалов в технологии муллитокорундовых огнеупоров.....                                                                                                                    | 51 |
| Прокопец А. Д., Чижилов А. П., Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М. Микроструктура и свойства слоистого композиционного материала $TiB/TiAl/Ti-6Al-4V$ , полученного методом свободного СВС-сжатия.....                                                                                      | 51 |
| Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Назаренко А. А., Титова В. А. Влияние углеводородной атмосферы на синтез карбида гафния.....                                                                                                                                                                              | 52 |
| Руденок Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И. Взаимодействие нитрида бора с титаном в системе B–N–Ti.....                                                                                                                                                                                              | 53 |
| Руми М. Х., Ирмазова Ш. К., Файзиев Ш. А., Уразаева Э. М., Мансурова Э. П., Зуфаров М. А. Получение легковесных материалов с использованием отходов ТЭС.....                                                                                                                                          | 53 |
| Севергина Е. А., Козлов В. В. Оксидциркониевая пористая керамика, полученная методом химического вспучивания.....                                                                                                                                                                                     | 54 |
| Соков В. Н. Теплоизоляционный вибропрессованный корунд.....                                                                                                                                                                                                                                           | 55 |
| Солдатов А. И., Боровик С. И., Гилязова И. Р. Оценка факторов, влияющих на степень извлечения фенола при регенерации углеродного сорбента.....                                                                                                                                                        | 56 |
| Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В., Казаков В. И., Горчаков В. В., Кузнецов Д. В. Влияние добавок нанодисперсного диоксида кремния на структурные и физико-механические характеристики огнеупорной керамики.....                                                                              | 57 |
| Суворов С. А., Козлов В. В. Влияние технологических параметров конвертерной плавки на процессы износа футеровки.....                                                                                                                                                                                  | 58 |
| Суворов С. А., Козлов В. В. Моделирование процесса обезуглероживания оксидно-углеродистых материалов.....                                                                                                                                                                                             | 58 |
| Суворов С. А., Козлов В. В. Промышленные испытания карбонированных шпинельнокорундовых изделий в сталеразливочных ковшах.....                                                                                                                                                                         | 59 |
| Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Обезуглероживание карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров.....                                                                                                                                                                                     | 60 |
| Уголков В. Л., Ломанова Н. А., Осипов А. В. Синтез поликристаллического материала на основе титаната висмута $Bi_2Ti_4O_{11}$ .....                                                                                                                                                                   | 60 |
| Уразаева Э. М., Руми М. Х., Мансурова Э. П., Ирмазова Ш. К., Файзиев Ш. А., Зуфаров М. А., Арушанов Г. М. Отработка технологии легковесных огнеупоров на основе традиционных сухарных каолиновых глин и отходов их обогащения.....                                                                    | 61 |
| Чижилов А. П., Константинов А. С., Антипов М. С., Бажин П. М., Столин А. М. Получение полых стержней на основе алюмомагнезиальной шпинели и диборида титана методом СВС-экструзии.....                                                                                                                | 62 |
| Шабанов Ш. Ш., Кардашова Г. Д. Исследование структуры и теплофизические свойства керамики $SiC-AlN$ .....                                                                                                                                                                                             | 62 |
| Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Мокрицкая В. К., Школьникова Т. В. Цирконийсодержащие бетоны высшей огнеупорности.....                                                                                                                                                                             | 63 |
| Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Бородавко В. И., Реут О. П., Бендик Т. И., Кизимов А. Н., Клавкина Г. М. Принципиальный подход разработки – исследования – создания электроизоляторов разного технического назначения.....                                                                         | 64 |
| Шуклинов А. В., Дмитриевский А. А., Жигачева Д. Г., Васюков В. М., Жигачев А. О., Дьячек Т. А., Ефремова Н. Ю., Овчинников П. Н. Композиционная керамика на основе диоксида циркония, обладающая запасом пластичности и стойкостью к низкотемпературной деградации.....                               | 65 |
| Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А. Огнеупоры для футеровки свода ферросплавной печи.....                                                                                                                                                                                                       | 65 |
| Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А. Способ повышения высокотемпературной эластичности коксовой структуры огнеупоров состава $MgO-C$ .....                                                                                                                                                       | 66 |
| Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мигашкин А. О. Зависимость стойкости $MgO-C$ -огнеупоров шлакового пояса сталеразливочных ковшей от количества раскисляющей добавки ферромарганца.....                                                                                                     | 67 |

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

|                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Гончаров Э. В. Монолитная футеровка горна доменных печей из бесцементных огнеупорных бетонов марки Metpump® компании Magneco/Metrel.....                                           | 68 |
| Зуев М. В., Мурзин А. В., Зубаков Л. В., Жилин А. М., Булатов Р. Н. Передовые технологии эксплуатации футеровки дуговой сталеплавильной печи на Северском трубном заводе.....      | 69 |
| Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Рябый Д. В., Шарандин К. Н. Разработка магнезиальной саморастекающейся массы GIR-RB-X для горячего ремонта футеровки конвертера..... | 70 |
| Словиковский В. В., Гуляева А. В. Эффективное применение глиссажных труб.....                                                                                                      | 71 |

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ ХРУПКОГО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА  
НА ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА**

(✉)

E-mail: cs@deltaplant.ru

© Д. х. н. **А. В. Беляков**<sup>1</sup>, **С. И. Церман**<sup>2</sup> (✉)<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия<sup>2</sup> ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

Металломатричные алмазные композиционные материалы (АКМ) состоят из пластичной металлической основы (матрицы) и наполнителя в виде зерен алмазов. Функциональным назначением таких материалов является разрушающее механическое воздействие алмазных зерен на обрабатываемые хрупкие неметаллические материалы (ХНМ). Подход к режущему слою алмазного инструмента как к композиционному материалу (КМ) упрощает оптимизацию его конструктивных параметров для обеспечения эффективного резания разнообразных ХНМ. Те из конструктивных параметров АКМ, которые связаны с алмазами их количеством, свойствами, размером и их расположением в слое, определяют структуру КМ. Широкое разнообразие физико-механических свойств и структуры ХНМ затрудняет выбор параметров для создания универсального инструмента. Однако если поделить всю гамму ХНМ по сложности обработки на группы, то для каждой из них можно конструировать инструменты, универсальные в пределах этих групп.

Обрабатываемость ХНМ можно оценивать формально по комбинации их физико-механических свойств. Можно принять за основу методику определения степени трудоемкости при резании горных пород. Ее определяют как комбинацию показателей, связанных с твердостью материала и его прочностью. Эти показатели будут аддитивными, учитывая свойства слагающих материал фаз и наличие в образцах пор. Классификация ХНМ по обрабатываемости и практика их механической обработки позволяют условно выделить две группы материалов: легкообрабатываемые (абразивные) и труднообрабатываемые (неабразивные). В данном случае абразивность и неабразивность относятся к образующимся продуктам обработки (шламу). Эти группы охватывают основные промышленные материалы. Примеры легкообрабатываемых и труднообрабатываемых материалов можно представить, например, в виде таких пар: шамот–бакор в огнеупорах, травертин–гранит в камнеобработке, «свежий» бетон–прочный бетон в стройиндустрии. В настоящей работе рассмотрены схемы расположения алмазов (структуры) и предло-

жены оптимальные для обработки различных групп ХНМ.

В соответствии с классификацией КМ простейшей структуре АКМ соответствует свободное распределение алмазов. Степень равномерности распределения алмазных зерен обеспечивается качеством технологии изготовления. Для такой структуры АКМ характерны значительные промежутки между режущими зернами, и она энергетически эффективна при обработке легкообрабатываемых материалов, поскольку каждое зерно производит в них большой объем разрушений. Показано, что с усложнением обрабатываемости ХНМ каждое зерно производит меньше разрушений. В этом случае эффективность процесса резания обеспечивается за счет реализации разных вариантов слоистых структур КМ. Простейшим «слоистым» структурированием является чередование алмазосодержащих и безалмазных слоев в АКМ. Концентрация алмазов в слоях при сохранении общей концентрации растет, пропорционально увеличивается и концентрация разрушений, а разрушения от соседних алмазных слоев складываются, облегчая процесс резания. К варианту слоистой структуры можно отнести чередование слоев с повышенной и пониженной концентрацией алмазов («сэндвич-структуры»). В качестве варианта слоистой структуры сегментов можно привести упорядоченное расположение алмазов, связанное с укладкой алмазных зерен в слоях по специальным схемам. Эффективность этой структуры обеспечивается увеличением концентрации активных режущих центров в инструменте. Слоистые структуры чаще всего применяют для средне- и труднообрабатываемых материалов.

Как показывает практика, для труднообрабатываемых материалов высокую эффективность демонстрируют структуры, связанные с замещением отдельных зерен на режущие агрегаты с высокой концентрацией алмазов. Структура из агрегатов взамен зерен может быть воспроизведена по любой из схем, описанных выше. Такой инструмент осуществляет двойное резание: индивидуальными алмазами и алмазными агрегатами, создавая максимальное разрушение.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
В СЕГМЕНТАХ АЛМАЗНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОЙ  
МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ХРУПКИХ НЕМЕТАЛЛОВ**

(✉)

E-mail: cs@deltaplant.ru

© Д. х. н. **А. В. Беляков<sup>1</sup>, С. И. Церман<sup>2</sup>** (✉)<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия<sup>2</sup> ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

Металломатричные композиционные материалы (КМ) имеют пластичную металлическую основу — матрицу и неметаллические наполнители, выполняющие армирующие или иные функции. Примером являются алмазные инструменты, содержащие алмазные зерна, распределенные в металлической матрице. Традиционно алмазные композиционные материалы (АКМ) применяют для обозначения материалов с чрезвычайно высоким содержанием алмазных зерен. Их применяют в качестве вставок для однокристалльного инструмента в резцах, волоках, в буровых коронках и долотах. Однако многокристальный алмазный инструмент некоторые авторы также рассматривают как АКМ и применяют к нему конструктивные требования, характерные для композитов. Такой общий подход помогает оптимизировать состав, конструкцию и технологию изготовления инструмента.

Алмазный инструмент предназначен для разрушающего механического воздействия на хрупкие неметаллические материалы (ХНМ), которое осуществляют алмазными режущими зернами, поэтому важнейшее значение при этом имеют их характеристика и расположение в матрице инструмента. Для интенсивной обработки применяют преимущественно металлическую матрицу, армируемую дополнительными наполнителями. В соответствии с классификацией КМ простейшей структурой АКМ является равномерное распределение алмазов. Этой структуре соответствует технология формирования сегментов, включающая равномерное перемешивание компонентов. Однако такой инструмент требует значительных энергозатрат для интенсивной обработки. Более эффективный процесс обработки связан с вариантами слоистой структуры сегментов, простейший из них — чередование слоев с разной концентрацией алмазов. За счет разной скорости износа слоев режущая поверхность принимает специфический профиль, который обеспечивает более интенсивное разрушение ХНМ. Помимо чередования слоев в них изменяют еще и состав матрицы. Это позволяет экономить количество алмазов. Технология формирования сегментов усложняется применением кратной засыпки шихты для

прессования. В качестве еще одного из вариантов слоистой структуры сегментов можно привести так называемое упорядоченное расположение алмазов, связанное с укладкой алмазных зерен в слои. Эта технология требует специального оборудования. Эффективность слоистой структуры обеспечивается значительным увеличением концентрации активных режущих центров на поверхности инструмента.

Рассмотренные варианты структуры АКМ связаны с размещением индивидуальных алмазных зерен. Нами предложена двухуровневая структура режущего слоя. Первый структурный уровень связан с концентрацией алмазных зерен в отдельных агрегатах в рамках рабочего слоя (во фрагментах), второй — с распределением этих агрегатов в «несущей» металлической матрице, которая их прочно удерживает. Такое расположение алмазов обеспечивает два уровня резания: на первом оно производится режущими зернами, на втором — режущими фрагментами, что повышает эффективность резания. Технология изготовления таких сегментов сводится к равномерному перемешиванию гранул режущих модулей со связкой для несущей матрицы в пропорциях, соответствующих заданной конструкции сегмента. Эти пропорции в первом приближении нами предложено определять при помощи специального склерометрического теста на конкретных материалах.

Для фрагментных АКМ, как и для материалов из отдельных алмазов, можно создавать слоистые структуры с чередованием слоев или с упорядоченным расположением фрагментов. Технологические приемы для их изготовления аналогичны описанным выше. Дополнительное размещение в таких эффективных структурах гранул, содержащих специальные модифицирующие добавки, регулирующие процесс резания, позволяет сочетать в сегментах не только высокие режущие свойства и ресурс, но и адаптацию инструмента к конкретным материалам и оборудованию. Такие названные нами «умные сегменты» внедрены в производство и находят применение при механической обработке огнеупоров, природного камня, бетона.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ  
ФУТЕРОВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ**

(✉)

E-mail: i.bersenev@torex-npvp.ru

© К. т. н. **И. С. Берсенов** (✉), **И. С. Вохмякова, В. В. Брагин**

ООО «НПВП ТОРЭКС», Екатеринбург, Россия

От стойкости футеровки зависят продолжительность кампании обжиговой машины и затраты на ремонт, поэтому задача повышения срока службы футеровки является актуальной для всех производителей ока-

тышей. Цель настоящей работы — демонстрация возможностей улучшения условий эксплуатации футеровки за счет технологических мероприятий. Следует отметить, что положительный эффект для футеровки

достигается попутно с главной целью производства — достижением высокого качества продукции.

**Производство магниевых окатышей.** При добавке магния в офлюсованные окатыши МГОК им. А. В. Варичева улучшаются прочностные свойства окатышей за счет изменения их минеральной структуры. В результате можно снизить максимальную температуру в горне обжиговой машины на 20–30 °С и уменьшить износ футеровки при неизменном качестве окатышей.

**Использование извести в окатышах.** При добавке извести в шихту офлюсованных окатышей из магнетитового концентрата достигается снижение расхода тепла на обжиг. Соответственно за счет этого можно уменьшить длительность высокотемпературного обжига при температуре выше 1250 °С на 2–3 мин и оптимизировать тепловую работу футеровки — снизить длительность ее работы при наиболее высоких температурах.

**Использование бария и стронция в титаномагнетитовых окатышах.** При добавке барий-стронциевой руды в шихту титаномагнетитовых окатышей достигаются снижение температуры образования расплава и за счет этого уменьшение расхода тепла на обжиг. Использование этого эффекта возможно как для повышения прочности окатышей, так и для снижения максимальной температуры в горне обжиговой машины на 10–30 °С и износа футеровки при неизменном качестве окатышей.

**Использование прибора «Термологгер» для контроля режима термообработки.** Одна из причин неравномерного износа футеровки — нерациональный газодинамический режим в рабочем пространстве печи. С использованием прибора «Термологгер» можно определять неравномерность температурного поля по ширине и высоте слоя и далее разрабатывать технические решения для снижения этой неравномерности. В результате возможны улучшение качества окатышей, а также уменьшение потерь тепла и износа футеровки.

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ****МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОТЫ СЛОЯ МАТЕРИАЛА  
ПРИ ПЕРЕХОДЕ С ЛЕНТОЧНОГО НА КОЛЬЦЕВОЙ КОНВЕЙЕР**

(✉)

E-mail: aborzov@magnezit.com

© К. т. н. **А. Н. Борзов** (✉)

ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Представлена математическая модель движения гранулированного материала по конвейерной ленте, ковшовому элеватору, нагревательному загрузочному бункеру и поду вращения. Анализ движения материала позволяет выявить зависимость скорости и высоты материала в вышеуказанных агрегатах от их конфигурации, скоро-

сти движения ленты конвейера и фракционного состава материала. Понимание высоты материала ведет к пониманию вопросов первичного нагрева материала в нагревательном загрузочном бункере и начальной температуры материала на входе во вращающуюся поду, а также оптимального управления сгорания газа в горелках.

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ****СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

(✉)

E-mail: s2305028@yandex.ru

© **И. Р. Гилязова**, к. т. н. **А. И. Солдатов**, к. т. н. **С. И. Боровик** (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет», г. Челябинск, Россия

Повышение требований к качеству продукции металлургического производства приводит к необходимости поиска новых материалов для создания огнеупорных изделий, в том числе на основе углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), которые за счет химических свойств углерода обладают высокой термостойкостью и выдерживают высокие температуры. Изготовление УУКМ на основе терморасширенного графита (ТРГ) имеет ряд преимуществ. ТРГ обладает высокой пористостью и свойством формоваться даже без связующего. В чистом виде из него можно формовать разные материалы (например, фольгу). Однако механическая прочность формованных изделий из ТРГ без связующего невысока, поэтому для повышения прочности в УУКМ вводят пек, фенолоформальдегидные смолы и т. д. Пек обладает высоким сродством к поверхности ТРГ

за счет подобию строения частиц пека, что позволяет обеспечить высокие прочность и теплостойкость УУКМ, изготовленных на основе ТРГ.

Для изучения возможности использования пека в качестве связующего была исследована адсорбция фракций каменноугольного пека на поверхности ТРГ. Установлено, что адсорбция  $\gamma$ -фракции носит линейный характер и при повышении температуры уменьшается, т. е. адсорбция носит, предположительно, физический характер. По кинетическим кривым адсорбции  $\gamma$ -фракции рассчитан тепловой эффект реакции, который находится в пределах 10–50 кДж/моль. Отмечено, что изотермы адсорбции  $\beta$ -фракции также носят линейный характер, однако повышение температуры, при которой проводили адсорбцию  $\beta$ -фракции, не оказывает существенного влияния на адсорбцию и не смещает адсорбционное равно-

весие. По-видимому, это обусловлено крупным размером частиц  $\beta$ -фракции, за счет чего и происходит их прочное сцепление с поверхностью ТРГ. Изотерма адсорбции  $\alpha_2$ -фракции при комнатной температуре может быть выражена в виде степенной зависимости с областью отрицательных значений, что свидетельствует о конкурентном характере адсорбции. Из-за диффузионно-кинетических ограничений первыми подходят и адсорбируются на поверхности ТРГ более мелкие молекулы растворителя. С увеличением концентрации  $\alpha_2$ -фракции молекулы растворителя постепенно вытесняются, и кривая адсорбции выходит в положительную область. Повышение температуры адсорбции хотя бы в 2 раза нивелирует конкурентный характер адсорбции, и изотерма адсорбции принимает линейный характер.

Для более полного контроля адсорбции фракций пека на поверхности ТРГ были сняты ИК-спектры фракций пека до и после адсорбции на ТРГ. Выявлено, что из  $\gamma$ -фракции в первую очередь будут адсорбироваться циклоалканы, содержащие 6 и более атомов углерода в цикле. Адсорбция высококонденсированных ароматических соединений наблюдается на ИК-спектрах  $\beta$ -фракции к поверхности ТРГ. Независимость адсорбционного равновесия от температуры и высокое сродство к углеродной поверхности  $\beta$ -фракции, состоящей преимущественно из высококонденсированных ароматических структур, позволяют предположить, что наиболее предпочтительным связующим для УУКМ на основе ТРГ является каменноугольный пек с высоким содержанием  $\beta$ -фракции.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ КАК ИСТОЧНИК МИНЕРАЛЬНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ



E-mail: annagladkih78@mail.ru

© К. т. н. И. В. Гладких (✉)

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева», кафедра металлургических технологий и оборудования, Нижний Новгород, Россия

Сложившаяся практика в области образования и обращения с отходами является одной из наиболее острых экологических проблем Российской Федерации. В стране ежегодно образуется более 5 млрд т отходов, основная масса (92 %) которых приходится на горнодобывающую отрасль, 5,6 % на предприятия черной и цветной металлургии, 0,5 % на теплоэнергетику. Общая величина накопленных отходов оценивается примерно в 120 млрд т; при этом подавляющая часть отходов располагается в Сибирском (> 57 %) и Уральском (22 %) федеральных округах. В многочисленных разновидностях заскладированных отходов имеются неорганические вещества и материалы, которые могут быть использованы в качестве техногенного сырья для производства огнеупорной продукции. Для выявления степени пригодности и выбора направления использования такого рода сырья разработана методологическая схема, по которой рекомендуется проводить поэтапную оценку качества техногенного сырья по следующим критериям: объему образования, экологической безопасности, химико-минеральному составу и технологическим показателям.

В результате проведенной по предложенным критериям оценки установлено, что основным компонентом для изготовления алюмосиликатных материалов является огнеупорный наполнитель на основе лома шамотных изделий, представляющий собой среднетоннажное (> 106 тыс. т в год), нетоксичное (V класс опасности) синтетическое техногенное сырье следующего химического состава, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33,22,  $\text{SiO}_2$  51,60,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,05,  $\text{CaO}$  0,53,  $\text{TiO}_2$  1,20,  $\text{MgO}$  0,57,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  3,13,  $\Delta m_{\text{прк}}$  8,60. Фракционный состав наполнителя мельче 1 мм, средний размер частиц 0,469 мм, огнеупорность 1690 °С.

Существенным резервом алюмосиликатного сырья может стать также огнеупорная глина вскрышных пород угольных месторождений. Это среднетоннажное (900 тыс. т в год), нетоксичное, среднепластичное ( $P = 21 \div 29$ ), полукислое ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 31,48 \%$ ), огнеупорное (огнеупорность 1450 °С) техногенное сырье, сохранившее природные свойства. Химический состав глины, мас. %:  $\text{SiO}_2$  52,92,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30,80,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,10,  $\text{CaO}$  0,30. Основная масса частиц (76,2 %) имеет крупность менее 0,2 мм, средний размер частиц 0,11 мм.

Ценным техногенным сырьем для производства вяжущих материалов (высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий и жидкого стекла) является микрокремнеземистая пыль производства ферросилиция. Пыль представляет собой нетоксичное минеральное активное (содержание аморфного  $\text{SiO}_2$  до 93 %), ультрадисперсное (крупность частиц < 1,98 мкм, удельная поверхность 20000–22000 м<sup>2</sup>/кг, насыпная плотность 200–250 кг/м<sup>3</sup>) синтетическое техногенное сырье.

Перспективным тугоплавким кальцийсодержащим техногенным сырьем является саморассыпающийся шлак электросталеплавильного производства. Содержание в шлаке до 70 % двухкальциевого силиката ( $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) предопределяет возможность его использования в качестве добавки, повышающей термостойкость огнеупорных материалов, а также компонента, обеспечивающего процессы схватывания и твердения смесей на основе жидкого стекла. Шлак представляет собой среднетоннажный (160 тыс. т в год), нетоксичный (IV класс опасности), тонкодисперсный (удельная поверхность 1400 м<sup>2</sup>/кг, крупность частиц 1–10 мкм) материал. Массовая доля  $\text{CaO}$  в шлаке более 45 %,  $\text{SiO}_2$  менее 20 %, что характеризует отход как высокоосновный ( $B = 3,4$ ).

На основе исследованного техногенного сырья разработаны составы и по технологии керамобетона с «плавающим» каркасом получены алюмосиликатные материалы, соответствующие маркам ШБ, ШВ и ШУС по ГОСТ 390–96. Разработанные материалы пористостью 24–26 % с пределом прочности при

сжатии 18–25 МПа, термостойкостью 12 водяных теплосмен, огнеупорностью 1660 °С могут быть рекомендованы в качестве альтернативных материалов для футеровки тепловых агрегатов металлургического производства с максимальной температурой службы 1350 °С.

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ****РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ**

(✉)

E-mail: idatsko@magnezit.com

© И. А. Дацко (✉), Ю. В. Данилова, Н. Е. Мухамадеев

ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Природное сырье является неотъемлемой частью любого огнеупорного производства. Неважно, идет ли речь о собственных месторождениях или же о закупных материалах. В то же время одним из наиболее негативных воздействий на экологию является складирование и хранение отработавших огнеупорных материалов. В процессе службы огнеупорные материалы подвергаются износу и в большинстве случаев после эксплуатации отработавшая футеровка превращается в отходы, ежегодно повышающие нагрузку на окружающую среду. Вопрос вовлечения вторичного сырья в производство остро стоит как у металлургов, так и у производителей огнеупоров. Группа «Магнезит» участвует в разработке ресурсосберегающих технологий, основанных на применении вторичного огнеупорного сырья. За последние годы были разработаны и освоены технологии производства бетонных и торкрет-масс, содержащих до 67 % вторичного огнеупорного сырья. Вторичное огнеупорное сырье может быть представлено как отходами потребителей огнеупорной продукции (лом футеровки, металлургические шлаки и т. д.), так и производителей огнеупорных материалов, кото-

рые образовались при ремонте собственных тепловых агрегатов. На сегодняшний день в России отношение к материалам, содержащим рециклинг, неоднозначное. Принято считать, что рециклинг представляет собой загрязненный, некачественный материал. На самом деле, это не так. Современные агрегаты для дробления, классификации, обогащения и очистки позволяют получать качественное вторичное сырье, пригодное для применения в огнеупорном производстве.

Специалистами Группы «Магнезит» за последние годы разработана продукция, основанная на рециклинге огнеупорных материалов, в частности, бетоны и торкрет-массы от шмотного состава до высокоглиноземистого. Основным потребителем этого вида продукции может стать цементная промышленность. Продукты, выполненные с применением вторичного огнеупорного сырья, по свойствам зачастую ни в чем не уступают продуктам из природного сырья. А поскольку рециклинговые материалы даже с учетом дополнительных переделов очистки и классификации намного дешевле природных, можно говорить о том, что рынок огнеупоров из вторичного сырья ждет большие перемены.

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ****РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ФУТЕРОВКИ КАНАЛА ПИТАТЕЛЯ СТЕКЛОФОРМУЮЩЕЙ МАШИНЫ**

(✉)

E-mail: vdzuzer@yandex.ru

© В. Я. Дзюзер (✉)

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Канал питателя стеклоформирующей машины предназначен для студки и термической гомогенизации расплава перед выработкой. Студку стекломассы осуществляют путем естественного и принудительного охлаждения. Естественное охлаждение стекла обусловлено теплопередачей через футеровку канала. Потери теплоты в окружающую среду пропорциональны градиенту температур, минимизация которого является основным условием повышения термической однородности расплава в канале. Поэтому основным способом воздействия на теплосодержание стекломассы является ее принудительное охлаждение: радиационное и/или конвективное (воздушное). При производительности

канала 60–140 т/сут снижение температуры от 1250 до 1100–1150 °С достигается при потере теплоты в окружающую среду 83–194 кВт, что составляет около 9 % теплосодержания расплава на входе в канал.

В результате охлаждения динамическая вязкость стекломассы в канале питателя превышает 100 Па·с. Поэтому течение вязкого расплава в узкой ванне изначально создает условия для термической неоднородности. Они обусловлены как неравномерным полем скоростей, так и потерями теплоты через боковые стенки и дно ванны. В результате возникают поперечные (> 0,1 °С/мм) и вертикальные (> 0,08 °С/мм) градиенты температур. Для управления процессом гомогениза-

ции расплава канал оснащают системами охлаждения и нагрева. Их автономная и/или совместная работа позволяет управлять термической однородностью стекла и температурой капли в наборной чаше. Термическую однородность стекломассы характеризуют индексом термической однородности (THI — Thermal Homogeneity Index). Как правило, принимают  $\text{THI} \geq 96\%$ . Для расчета параметра THI используют 9-точечную матрицу температуры. В процессе эксплуатации канала она определяется посредством трех трехуровневых термодатчиков, установленных определенным способом, на выходе из канала. На стадии проектирования канала матрица температур определяется расчетом теплопередачи в окружающую среду. Теплообмен в движущейся стекломассе является нестационарным. Поэтому для расчета матрицы температур в фиксированном поперечном сечении канала требуется задание условий однозначности. Они включают граничные и начальные (временные) условия, геометрию канала и структуру его футеровки, а также теплофизические свойства расплава и компонентов кладки дна и стенок ванны. Граничные условия отображают взаимодействие стекломассы с окружающей средой, а начальные условия устанавливают распределение температуры в расплаве в начальный момент времени. Понятно, что точное решение задачи предполагает применение методов трехмерного математического моделирования.

В то же время при разработке структуры футеровки канала представляется возможным отделить процессы теплообмена от процессов охлаждения и нагрева стекломассы. В этом случае расчет теплопередачи в окружающую среду выполняют по уравнению одномерной стационарной теплопроводности при смешанной постановке граничных условий I и III рода. При этом в соответствии с диффузионной трактовкой процесса излучения теплообмен в слое расплава рассматривают как кондуктивный теплообмен. Отсюда следует, что в качестве граничного условия I рода может быть задана средняя температура поверхности стекломассы на оси канала. К граничным условиям III рода относят температуру окружающей среды и коэффициент суммарной теплоотдачи от наружной поверхности футеровки. Диффузионное приближение предусматривает использование в расчетах теплопередачи эффективной теплопроводности стекломассы.

Начальная термическая неоднородность стекломассы на входе в канал соответствует  $\text{THI} \sim 85\%$ . Энергоэффективная структура футеровки канала, характеризуемая термическим сопротивлением  $1,6 \text{ (м}^2\cdot\text{К)/Вт}$ , позволяет в 1,3–1,5 раза снизить градиент температуры и довести индекс THI до 93 %. Использование системы отопления пристенных участков поверхности расплава позволяет достичь требуемой величины:  $\text{THI} \geq 96\%$ .

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ



E-mail: shilko@ispm.s.tsc.ru

### РАЗВИТИЕ ФОРМАЛИЗМА МЕТОДА ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАЗРУШЕНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© Д. ф.-м. н. А. И. Дмитриев<sup>1,2</sup>, А. С. Григорьев<sup>1</sup>, д. ф.-м. н. Е. В. Шилько<sup>1,2</sup> (✉), К. Андреев<sup>3</sup><sup>1</sup> ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФПМ СО РАН), г. Томск, Россия<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия<sup>3</sup> Ceramic Research Centre, Tata Steel, Ijmuiden, Netherlands

Огнеупорные материалы, используемые, в частности, для футеровки металлургических агрегатов или литейных форм, являются композиционными и характеризуются многоуровневой поровой структурой. В процессе эксплуатации огнеупоры подвергаются интенсивным термическим и механическим нагрузкам, которые вызывают температурные напряжения и деформации. Дополнительным источником опасных (растягивающих) внутренних напряжений в этих условиях могут быть флюиды в поровом пространстве материала. Такими флюидами являются расплавы металла или шлака, а также водяные пары, которые выделяются при сушке и разогреве огнеупорных бетонов. Поровый флюид, нагреваемый до высоких температур за малые промежутки времени, существенно увеличивает поровое давление и может вносить тем самым значимый вклад в изменение локального напряженно-деформированного состояния материала и даже инициировать его локальное или макроскопическое разрушение. Поэтому выявление особенностей

микро- и мезомасштабных механизмов локального разрушения огнеупорных материалов при разных параметрах термомеханических нагрузок (и наличии поровой жидкости) актуально для создания аналитического инструментария прогнозирования эксплуатационных характеристик.

Привлекательным инструментом такого изучения на мезомасштабном уровне служит компьютерное моделирование с использованием методов дискретных элементов (DEM). Авторами разработана одна из наиболее эффективных реализаций этого метода — метод однородно деформируемых дискретных элементов (метод подвижных клеточных автоматов). На основе этого метода для численного анализа механизмов локального разрушения пористых огнеупоров при термомеханическом нагружении развита двухуровневая термомеханическая модель пористого композиционного материала, которая учитывает:

– особенности кинетики локального разрушения высоко-, низко-, беспористых областей материала;

– термически индуцированные изменения удельного объема и/или локальных напряжений в рамках приближения линейной термоупругости, а также кондуктивный теплоперенос;

– термомеханическое взаимовлияние твердофазного каркаса и порового флюида (при его наличии) на основе модели линейной термопорупругости Био, а также перераспределение флюида в поровом пространстве.

Возможности развитого дискретно-элементного подхода показаны на примере мезомасштабного моделирования механического поведения нескольких пористых огнеупорных материалов, в том числе спеченного оксида кремния тяжелого бетона. Разрабо-

танная численная модель этих материалов учитывает два пространственных масштаба структуры: мезо- и микромасштабный. Мезомасштабные элементы внутренней структуры задавались явным образом. Особенности внутренней структуры микромасштабного уровня учитывались параметрически (интегрально) через эффективные физико-механические свойства. С применением построенной дискретно-элементной модели показаны особенности (в том мезомасштабные механизмы) разрушения огнеупорных материалов при интенсивных динамических и термических воздействиях. Показаны различия механизмов разрушения при воздействии разной природы, а также влияние порового флюида.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

(✉)  
E-mail: azabolotskiy@magnezit.com

## О ХАРАКТЕРЕ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© К. т. н. **А. В. Заболотский**<sup>1</sup> (✉), **В. Т. Хадыев**<sup>2</sup>, **А. О. Мигашкин**<sup>2</sup>, к. т. н. **М. Ю. Турчин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Разрушение конструкционных материалов может происходить по двум механизмам, описывающим предельные случаи реакции твердых тел на механическое (в том числе термомеханическое воздействие) хрупкое и вязкое разрушение. В первом случае имеет место нарастание внутренних напряжений в материале, вплоть до критической величины с последующим развитием сквозных катастрофических трещин, во втором — возрастание нагрузки приводит к пластическим деформациям и снижению внутреннего напряжения, но ценой утраты первоначальной геометрической формы изделия.

Огнеупоры и керамика при низких температурах показывают свойства, близкие к свойствам хрупких тел, однако вследствие неоднородной структуры часто реализуется механизм не катастрофического, а усталостного хрупкого разрушения, характеризующийся постепенным продвижением трещин между зёрнами и порами материала. При повышенной температуре, которая может быть определена при испытании материалов по ГОСТ 4070–2014, возникают в том числе пластические составляющие, изменяющие характер разрушения материалов, снижающие опасность реа-

лизации хрупкой схемы повреждения и возникновения сквозных дефектов футеровки.

Вследствие того что эксплуатация огнеупоров происходит зачастую при температуре, соответствующей возможным пластическим деформациям, разные зоны футеровки демонстрируют различные реакции на механическое воздействие. Как правило, при резком охлаждении футеровки (термическом ударе) происходит формирование участков, подверженных хрупкому механизму разрушения вблизи рабочей поверхности футеровки и на некотором удалении от нее вглубь материала. Расчет положения и момента формирования этих зон может быть выполнен с применением программных комплексов, реализующих метод конечных или дискретных элементов, например ANSYS Fluent и ANSYS Mechanical.

Данное исследование проводится Группой «Магнезит» в рамках работ по повышению стойкости материалов для футеровки сталеразливочных ковшей и представляет практический интерес для расчета безопасного времени перерыва после разливки металла до приема новой плавки или времени транспортировки агрегата после разливки на стенд нагрева.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

(✉)  
E-mail: zroman777@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОМОЛА КАЛЬЦИНИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА

© К. т. н. **Р. В. Зубашенко** (✉)

ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

На процесс спекания влияют разные технологические факторы, позволяющие в практических условиях регулировать скорость и степень спекания. Большое влияние на спекание оказывают размер зерен порошкообразного тела и их распределение по размерам. Кроме того, применение исходных материалов в так

называемом активном состоянии, т. е. имеющих далекую от равновесной сильно искаженную решетку позволяет повысить скорость спекания (и реакционную способность).

Исследовали кинетику сухого помола кальцинированного глинозема фирмы Nabaltec (Германия) разных

марок. Измельчение осуществляли в промышленной шаровой мельнице с корундовыми мелющими телами. Известно, что аморфизация при помоле наблюдается в первую очередь у материалов с высокой твердостью и хрупкостью. В них подводимая энергия не успевает рассеиваться. Система вынуждена значительную ее часть аккумулировать внутри себя на создание внутренних дефектов. Установлено, что процесс измельчения глинозема можно разделить на три стадии: разрушение исходных зерен материала (кальцинированный глинозем представлен агломератами, сложенными от-

дельными кристаллами  $Al_2O_3$ ), вторичная агломерация и механическое активирование. На первых двух стадиях энергия затрачивается на разрушение агрегатов частиц, на стадии активации — на повышение дефектности структуры. С помощью лазерного анализатора размеров частиц (Analysette 22 NanoTec plus) и рентгеновского дифрактометра (ARL X'TRA) определили влияние длительности помола, применения различных ПАВ (поверхностно-активных веществ), а также режима работы мельницы на гранулометрию и тонкую структуру молотого кальцинированного глинозема.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## БРИКЕТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

(✉)

E-mail: 79221112200@yandex.ru

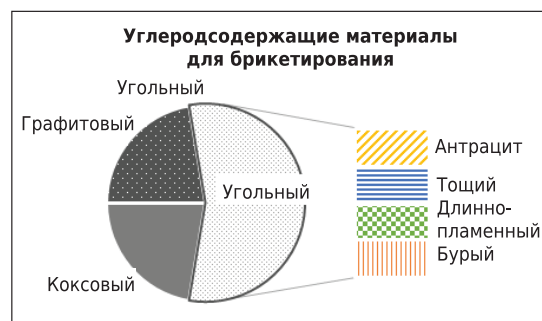
© А. А. Кийк (✉), И. В. Кормина

ООО «Полипласт-УралСиб», НТЦ по разработке связующих для металлургической, горнодобывающей, горно-перерабатывающей промышленности, Екатеринбург, Россия

Все возрастающие объемы мелких некондиционных отходов (от добычи угля, металлургического и коксохимического производства) побуждают к окускованию углеродсодержащих материалов. Рассмотрены разные способы получения окускованного материала с помощью брикетирования (виброформованием, валковым прессованием, вакуумной экструзией) широкого спектра углеродсодержащих материалов (см. рисунок).

В лаборатории брикетирования предприятия «Полипласт-УралСиб» накоплен большой опыт в данном направлении; имеются практические наработки. Работа главным образом основывается на анализе материала для брикетирования, имеющегося технологического оборудования и требованиях, предъявляемых к брикету. Для этого имеются смесительное оборудование, прессовые агрегаты, испытательные устройства.

На примере антрацитов двух месторождений (см. таблицу) показано влияние связующих на физико-механические свойства брикетов.



В зависимости от состава и свойств антрацита конкретного месторождения, вида связующего, его расхода процессе брикетирования строго индивидуален. Ответственный подход к выбору технологии брикетирования, использованию подходящего вида связующего обеспечивают конкурентоспособное экономически обоснованное и технологичное производство.

| Вид связующего                                | Дозировка связующего, % | Формовочная влажность, % | Испытание брикетов при выдержке |                |                       |                |
|-----------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|
|                                               |                         |                          | 5 мин                           |                | 1 сут                 |                |
|                                               |                         |                          | сброс, количество раз           | влагостойкость | сброс, количество раз | влагостойкость |
| Антрацит Кузнецкого бассейна (влажность 10 %) |                         |                          |                                 |                |                       |                |
| ТД 021.005.CB                                 | 1,0                     | 18,0                     | 6                               | +              | 27                    | +              |
| ТД 000.049.CB                                 | 0,5                     | 22,5                     | 5                               | +              | 30                    | +              |
| Антрацит Донецкого бассейна (влажность 3,5 %) |                         |                          |                                 |                |                       |                |
| ТД 021.005.CB                                 | 2,5                     | 6,0                      | 7                               | –              | 35                    | +              |
| ТД 000.049.CB                                 | 0,5                     | 8,5                      | 5                               | +              | 7                     | +              |
| ТД 000.151.CB                                 | 2,5                     | 9,0                      | 7                               | +              | 12                    | +              |

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## ДИСКРЕТНО-ГЕТЕРОГЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОГРЕВА АНИЗОТРОПНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОВЫШЕНИЕ ИХ ТЕРМОПРОЧНОСТИ

(✉)

E-mail: skolesnikov02@mail.ru

© Д. т. н. С. А. Колесников (✉)

АО «НИИГрафит», Москва, Россия

Необходимым условием выполнения рабочих функций огнеупорных материалов на начальном этапе скоростного теплового воздействия является их сопротивление термическому удару. В настоящем до-

кладе рассматриваются результаты численных оценок термической прочности для многомерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ).

Любые формы критериев эффективности ( $K_T$ ) коэффициента термостойкости являются формой записи оценки запаса прочности ( $n$ ), являющимся отношением предела прочности при растяжении  $[\sigma]$  к действующим термическим напряжениям ( $\sigma_{\text{действующая}} = \alpha_T E \Delta T$ ).

$$K_T = n = \frac{[\sigma]}{\alpha_T E \Delta T}.$$

Наиболее известен в практическом использовании критерий условного параметра термopочности при записи по Кинджери для стационарных условий эксплуатации

$$K_2 = \frac{[\sigma] \lambda}{\alpha E}. \quad (1)$$

Для учета тепловых процессов отражения части тепловой энергии в окружающее рабочее пространство при скоростном нагреве известно выражение коэффициента термopочности

$$R_{\Delta T \text{ var } iabl} = \frac{[\sigma](1-\nu)\sqrt{\lambda C_p \gamma}}{(1-\varepsilon)\alpha_T E}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — степень черноты поверхности изделия;  $C_p$  — удельная теплоемкость материала;  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $\gamma$  — плотность материала изделия.

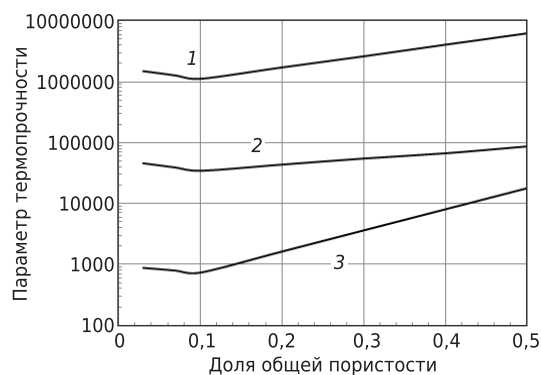
Для материаловедческого обоснования оптимальных границ технологического процесса рассматривается также облик критерия в виде, который является ядром в каждом случае применения огнеупорных материалов:

$$K_1 = \frac{[\sigma]}{\alpha E}. \quad (3)$$

Критерий термopочности в настоящем виде введен в приемо-сдаточную документацию трехмерно-армированного УУКМ при выпуске серийной продукции АО «НИИГрафит».

Исследовано формирование основных физико-механических и теплофизических свойств материалов, необходимых для численных оценок согласно выражениям (1)–(3). Исследования проведены в процессе уплотнения углеродной матрицы в интервале пористости примерно от 0,5 до 0,04. Результаты численной оценки зависимости критерия термopочности на основе экспериментальных свойств материала трехмерного армирования от открытой пористости композита показаны на рисунке. В поле рисунка показаны расчетные выражения: 1 — для  $K_2 = \frac{[\sigma] \sqrt{\lambda C_p \gamma}}{(1-\varepsilon)\alpha E}$ ; 2 — для  $K_2$ , уравнение (1); 3 — для  $K_1$ , уравнение (3).

В области высокой пористости материала его модуль упругости относительно мал и это является



основной причиной высоких показателей условного критерия термopочности. Как видно из рисунка, можно определить критическое значение кажущейся плотности (открытой пористости), которое обеспечит стабильную эксплуатацию огнеупорной детали из УУКМ. Для УУКМ на основе матрицы из каменноугольного пека и углеродного волокна из ПАН найдено граничное значение плотности не менее 1800 кг/м<sup>3</sup> при общей пористости не более 0,1 для надежного выполнения материалом функции стойкой к термическому удару стенки в конструкционных огнеупорных изделиях.

Полученные оценки для УУКМ следует считать минимальными. Показано, что механизм прогрева рабочих поверхностей деталей из УУКМ имеет дискретно-гетерогенный механизм. Углеродные армирующие волокна, существенно превосходящие углеродную матрицу по степени текстурирования, модулю упругости, скорости прохождения звука в продольном направлении и температуропроводности, в опережающей последовательности транслируют тепловой поток в объем детали. В результате в материале будут отсутствовать резкие термические границы. При этом термомеханические напряжения в конструкции, макронапряжения в композите с переменными свойствами и структурные микронапряжения усредняются с общим уменьшением наиболее опасных для эксплуатации детали — конструкционных напряжений для УУКМ.

Аналогичный механизм повышения термopочности возможен и для других типов огнеупорных композиций с значительной разностью температуропроводности компонент. К таким композитам могут относиться, например, материалы C-SiC с высокотекстурированными углеродными волокнами (с модулем упругости > 400 ГПа) или композиты керамической природы с армированием высокотеплопроводной медной сеткой.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ВСТАВКИ — ВЛИЯНИЕ  
НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС**

(✉)

E-mail: chugunova\_i@mail.ru

© А. А. Котенко<sup>1</sup>, к. т. н. И. А. Чугунова<sup>2</sup> (✉)<sup>1</sup> ООО «ЕТМ», г. Воронеж, Россия<sup>2</sup> ООО «ЕвроТехМет», г. Воронеж, Россия

Объем производств отливок в мире растет, доля России в производстве снизилась за последние десять лет в 2 раза. Более 50 % потребления литья формируется автомобильной промышленностью; отрасли станкостроения, тяжелого машиностроения, а также энергетическая и нефтегазовая вместе составляют около 30 % производства. По мере развития производства отливок необходимо расширять возможности отечественного литейного машиностроения. Обогрев прибылей экзотермическими вставками является наиболее эффективным и распространенным способом повышения выхода годного, улучшающим питание отливок.

В рамках реализации программы Правительства России по импортозамещению компания «ЕвроТехМет» освоила производство экзотермических вставок. Это позволит занять российский рынок более чем на 25 %. В настоящее время экзотермические вставки проходят испытания на предприятиях «ОМЗ — Литейное производство», «Гусар», «Копейский машзавод», ПО «Бежичская сталь», «ВКМ-Сталь РМ РЕЙЛ», «Шахтинский завод Гидропривод», РУСТ-95. Оптимальный состав экзотермических вставок зависит от толщины отливки или теплового узла, так как при небольшом объеме прибыли с металлом, имеющим небольшой запас тепла и малую степень перегрева, экзотермическая реакция должна начинаться как можно раньше. Чтобы устранить преждевременное затвердевание металла в прибыли или, наоборот, на крупных прибылях при заливке сплава с большим запасом тепла и с большим перегревом, нужно увеличить время до начала реакции. Кроме того, важную роль играет скорость горения, которая должна регулироваться в зависимости от приведенной толщины прибыли.

В результате проведенных исследований разработаны составы с разным содержанием основных компонентов. Установлено, что увеличение содержания алюминиевого порошка повышает температуру горения и снижает температуру воспламенения. Криолит заметно снижает температуру воспламенения и повышает скорость горения. Медленное распространение волны горения увеличивает длительность контакта реагента

в высокотемпературной зоне, что обеспечивает длительность горения вставки. Максимальную температуру горения, развивающуюся во вставках, измеряли цифровым бесконтактным пирометром Impras IS 320 с последующей обработкой на персональном компьютере с помощью программы InfraWin, которая выдает графическую зависимость температуры от времени. Определяли точку, в которой температура начинает интенсивно повышаться, т. е. температуру воспламенения экзотермической вставки.

Распространенным газовым дефектом при производстве отливок являются внутренние газовые раковины в теле отливки, источником которых служат газы, выделяемые при нагреве формы. Газотворность изделий зависит от химической природы связующего и его содержания. Количество связующей композиции определяли в процессе экспериментальных исследований. Установлено, что более газопроницаемы вставки, в которых в качестве связующего использовали жидкое стекло. Нижний предел смоляного связующего поднят до 6,0 %, при котором предел прочности при сжатии и газотворность изделий удовлетворяют требованиям потребителя. Газотворность определяли по ГОСТ 23409.12.78 на специальной установке.

*Компания производит:*

– отсекальные кольца из плакированных смесей на основе кварцевого песка и хромитового концентрата. Отсекальные кольца приклеиваются к вставке и поставляются в комплекте. Используется технология по Hot Box-процессу — при этом отверждение происходит в стержневой оснастке, нагретой до 200 град. Использование отсекальных колец на экзотермических вставках позволяет не только намного легче и эффективнее отделять прибыли от отливок, но и получить качественную поверхность отливок;

– экзотермические смеси марки *Tismet Exomix* на базе химически твердеющей связующей композиции, которые позволяют снизить затраты и длительность технологического цикла. При разработке состава смесей учитывали влияние вида наполнителя на прочностные и теплофизические свойства экзотермических смесей.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИЗНОСА  
ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ РАБОЧЕЙ ФУТЕРОВКИ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ**

(✉)

E-mail: ikushnerev@magnezit.com

© К. т. н. И. В. Кушнерев<sup>1</sup> (✉), А. В. Кочу<sup>2</sup>, А. А. Платонов<sup>2</sup><sup>1</sup> ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия<sup>2</sup> ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

При производстве цинка после выщелачивания обогащенного концентрата образуется так называемый кек, содержащий до 23 % цинка, который целесообразно извлекать. Для этой цели используют вельцевание

во вращающейся печи. Процесс вельцевания кеков основан на восстановлении и возгонке цинка из его оксидов твердым углеродом при 1100–1300 °С и последующим окислении паров цинка кислородом воздуха.

В связи с увеличением требований потребителя к стойкости футеровки вельц-печи провели термодинамический анализ вариантов решения поставленной задачи с точки зрения химического износа хромитопериклазовых и периклазохромитовых изделий. Расчеты выполняли в пакете программ FactSage 7.0. Результаты термодинамических расчетов показали, что в целом с точки зрения химического взаимодействия ни один вид предложенных к рассмотрению огнеупоров магнезимального состава не имеет выраженных преимуществ перед другими. Комплексная оценка огнеупорных изделий требует привлечения информации о свойствах огнеупоров, позволяющих характеризовать кинетику пропитки изделий расплавом сырьевой смеси. В этой связи авторы обратились к вопросу регулирования открытой пористости. Одной из возможностей является использование пропитки огнеупорных изделий солями.

Провели термодинамический анализ стабильности эпсомита. Вещество при температурах службы огнеупоров диссоциирует на оксид и газ. В соответствии с известной концепцией (Аксельрод, Л. М. [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2018. — № 4. — С. 78–88), частицы оксида при проникновении шлака в поры могут поступать в него, оказывая влияние на вязкость. Расчетная оценка предела насыщения сырьевой смеси MgO при температуре эксплуатации вельц-печи показала, что, начиная с массовой доли оксида магния 0,11, происходит выделение оксидного твердого раствора, т. е. достигается насыщение шлака и возрастает его гетерогенность. Расчеты вязкости подтверждают эти выводы.

Таким образом, при близкой склонности к химическому износу огнеупоров разных марок может быть рекомендовано проведение мероприятий по снижению открытой пористости и, в частности, пропитке изделий эпсомитом для снижения проникновения компонентов сырьевой смеси.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПОТОКИ СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШАХ МНЛЗ

(✉)

E-mail: m\_a\_r\_chel74@mail.ru

© К. т. н. **О. А. Марочкин** (✉)

ООО «Внедрение новых технологий и оборудования», г. Магнитогорск, Россия

Моделирование оптимальных параметров разливки позволяет определить конструктивные размеры новых элементов промежуточного ковша (приемных камер, перегородок, «бойных» зон), обеспечивающих снижение турбулентности в потоках стали при выпуске ее из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш через защитную трубу.

Получение равномерно распределенных потоков стали в промежуточном ковше приводит к стабилизации процессов, связанных с интенсивным эрозионным износом слоя футеровки на границе шлак–металл. Однако снижение турбулентных потоков приводит к уменьшению естественного переноса неметаллических включений к поверхности ванны промежуточного ковша и ее ассимиляции с покрывным слоем шлакообразующей смеси. Эти включения при переносе к границе шлак–металл стремятся к последующему интегрированию с шлакообразующей смесью, поэтому необходимо создание контролируемых вихревых потоков жидкой стали в промежуточном ковше, которые обеспечат доставку неметаллических включений к шлакообразующим смесям без увеличения эрозионного износа (интенсивности износа) футеровки и огнеупорных изделий.

Баланс получения этих величин, может быть достигнут:

- получением контролируемого (задаваемого) вихревого потока прохождения жидкой стали в промежуточный ковш, проектируемого при помощи математического моделирования и программных продуктов на его основе, в котором предусмотрены изменение скоростных потоков в сталевыпускных отверстиях и изменение геометрических параметров огнеупорных изделий, оказывающих непосредственное влияние на эти потоки;
- применением материала укрывных шлакообразующих смесей в промежуточном ковше, сопоставимого с его огнеупорным материалом футеровки (торкрет-массы);
- изменением уровня погружения защитной трубы сталеразливочного ковша — расстояния между нижней частью защитной трубы и поверхностью «бойной» плиты приемника промежуточного ковша при изменении его рабочего уровня.

Таким образом, задаваемый поток позволит оптимизировать комплексный подход к выбору шлакообразующих смесей, огнеупорных материалов и сталепроводки промежуточных ковшей без снижения их стойкости и качества непрерывнолитого слитка.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ, НЕ ПОДВЕРЖЕННЫЕ ТЕМПЕРАТУРНОМУ СКОЛУ**

(✉)

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Словиковский, А. В. Гуляева** (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Авторами рассмотрено повышение стойкости футеровки тепловых агрегатов за счет применения огнеупорных изделий оптимальной конструкции, обладающих регулируемой теплопроводностью, не подверженных температурному сколу и исключающих выпадение скастов футеровки в процессе службы. Такие изделия целесообразно использовать в вельц-печах и сводах металлургических агрегатов. Теплоизоляционный слой состоит из огнеупорного материала и искусственных пор, которые образуются при прессовании изделий. Потери тепла через футеровку уменьшает также паз для закладки дополнительной теплоизоляции: каолиновой ваты, асбестового волокна и др. Огнеупорные изделия специальной конструкции могут быть прессованными и обожженными по традиционной технологии хромитовых, периклазовых, периклазохромитовых изделий, а также изготовленными по технологии огнеупорных бетонов. Разработанные изделия могут применяться

в наиболее изнашиваемых частях футеровки — в сводах металлургических агрегатов: мартеновских, РТП, электропечей, КИВЦЭТных агрегатов, печей Ванюкова. Применение этих изделий целесообразно также в кладке стен сталеразливочных ковшей, в футеровке установок печь-ковш, так как позволяет исключить теплоизоляционный шамотный окат футеровки, уменьшить случаи выпадения огнеупорных изделий при эксплуатации ковшей.

Авторами разработаны специальные огнеупорные изделия с регулируемой пористостью, обладающие специальным зацепом, исключающим выпадение изделий при службе. Разработанные фурменные блоки уменьшают количество швов в фурменном поясе в 9 раз и имеют высокие показатели физико-механических свойств. Фурменные блоки рационально использовать также в шпуровых узлах РТП вместо стандартных изделий.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ЭЛЕКТРОННАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ СРЕДА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕГО И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО УПРАВЛЕНИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫМ КОНВЕРТЕРНЫМ ПРОЦЕССОМ**

(✉)

E-mail: nov@technolog.edu.ru

© Д. т. н. **Т. Б. Чистякова**<sup>1</sup> (✉), К. т. н. **И. В. Новожилова**<sup>1</sup>, К. т. н. **В. В. Козлов**<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра систем автоматизированного проектирования и управления, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

С развитием системы экологического менеджмента металлургических предприятий возрастает актуальность комплексного управления жизненным циклом сталеплавильных производств с учетом требований экологической безопасности, интенсификации процессов вторичной переработки сырья и материалов, а также снижения отходоёмкости производства. Ключевыми экологическими показателями предприятий металлургической промышленности являются: комплексный индекс загрязнения атмосферы, удельное водопотребление, а также уровень переработки отходов (шлаков, пыли, шламов). Ведущую промышленную группу металлургических производств составляет конвертерное производство, что связано с высокой производительностью конвертеров, высоким уровнем автоматизации технологических процессов и гибкостью технологии плавки, позволяющей получать сталь высокого качества и широкого сортамента. Конвертерное производство представляет собой сложный комплекс физико-химических и тепловых процессов, отличающихся многообразием материалов, постоянным изменением их состава и температуры, а также многофакторными взаимодействиями и связями, воз-

никающими по ходу процесса. Трудности управления конвертерным процессом связаны с работой в условиях недостаточной текущей информации о параметрах процесса (например, нечеткой информацией о химическом составе лома), действием случайных возмущений (например, загрязнение лома ржавчиной и посторонними материалами) и строгими требованиями к экологическим показателям производства.

Один из инструментов ресурсосбережения производства — развитие системы кадрового обеспечения металлургических предприятий, которая позволит на базе внедрения инновационных технологий комплексно управлять созданием металлопродукции с улучшенными экологическими и потребительскими свойствами. Таким образом, создание электронной среды для подготовки специалистов в области ресурсосберегающего и экологически безопасного управления конвертерным процессом является актуальной и практически значимой задачей.

Задачу управления конвертерным процессом можно сформулировать следующим образом: на основании входных данных о химическом составе и параметрах шихты, шлакообразующих материалов, требуемом

составе и температуре металла необходимо определить допустимые значения управляющих воздействий (объема и времени дутья), обеспечивающие заданное качество стали, с условиями минимизации расхода периклазоуглеродистого огнеупора в рабочем слое футеровки конвертера и выполнения экологических требований по выбросам углекислого газа и количеству образующегося шлака. Для решения этой задачи основу среды составляют две подсистемы: подсистема интеллектуального анализа производственных данных для прогнозирования качественного состава стали, закономерностей разрушения футеровки конвертера и агрессивности шлакового расплава на базе нейронной сети, а также подсистема для расчета материального и теплового баланса конвертерной плавки с использованием детерминированных математи-

ческих моделей. Среда позволяет выявлять сложные нечеткие взаимосвязи между параметрами процесса и выдавать рекомендации по управлению, а именно: определению режимов дутья конвертерной плавки для повышения выхода жидкой стали, улучшению шлакового режима плавки, повышению качества выплавляемой стали, уменьшению тепловых потерь, повышению стойкости футеровки конвертера, рециклингу конвертерного шлака, экономии шлакообразующих материалов, а также снижению выбросов в окружающую среду. Применение среды на металлургических предприятиях позволяет повысить профессиональный уровень управленческого производственного персонала за счет глубокого понимания причинно-следственных связей конвертерного процесса, увеличения уверенности и самостоятельного решения задач управления.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

(✉)

E-mail: shilko@ispms.tsc.ru

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ХРУПКИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

© Д. ф.-м. н. **Е. В. Шилько**<sup>1</sup> (✉), д. ф.-м. н. **А. И. Дмитриев**<sup>1</sup>, к. ф.-м. н. **И. С. Коноваленко**<sup>1,2</sup>, **А. С. Григорьев**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФПМ СО РАН), г. Томск, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

Часть огнеупорных материалов, используемых, в частности, для футеровки металлургических агрегатов или литейных форм, по своей структуре являются композиционными и характеризуются многоуровневой поровой структурой. Вследствие особенностей технологии получения изделий из этих материалов (в том числе при нарушении технологии или условий эксплуатации) их поровое пространство может содержать некоторое количество жидкости. При интенсивных механических и термических воздействиях на эти материалы (например, при контакте с расплавленным металлом) в них образуются значительные температурные напряжения и деформации. Поровая жидкость, нагреваемая до высоких температур за малые промежутки времени, существенно увеличивает поровое давление и тем самым может вносить существенный вклад в изменение локального напряженно-деформированного состояния материала. При малом количестве жидкости в огнеупорном материале она способствует образованию повреждений, которые, однако, не приводят к катастрофическим разрушениям и нарушению работы изделия. Однако в случае водонасыщенного материала влияние поровой жидкости может становиться сопоставимым с собственно термическими напряжениями в каркасе и инициирует макроскопическое хрупкое разрушение материала, приводя к отказам в работе изделия, авариям и убыткам. Таким образом, исследование механического поведения и разрушения пористых водосодержащих теплоустойчивых и огнеупорных материалов при интенсивных термомеханических воздействиях — важная научная задача, имеющая большую практическую значимость. Проведение экспериментальных исследований,

направленных на получение оценки вклада поровой жидкости в напряженно-деформированное состояние пористого каркаса и условие разрушения, является достаточно сложной задачей. Поэтому в настоящей работе эта задача решалась в рамках компьютерного моделирования методом дискретных элементов.

Для решения задачи на основе развиваемого авторами метода однородно-деформируемых проницаемых дискретных элементов развита двухуровневая связанная термомеханическая модель пористого водосодержащего композиционного материала. Модель учитывает: а) механическое взаимодействие поровой жидкости и твердофазного каркаса, а также перераспределение жидкости в поровом пространстве материала; б) температурное расширение каркаса и порового флюида, а также кондуктивный перенос тепла в каркасе и перенос тепла фильтрующейся жидкостью. В качестве примера пористого композиционного материала рассмотрен тяжелый бетон. Разработанная численная модель бетона учитывает два пространственных масштаба структуры: мезоскопический и микроскопический. В рамках модели рассматриваются образцы (представительные объемы) бетона мезоскопического масштаба. Мезомасштабные элементы внутренней структуры бетона (агрегаты, микропоры) задавались явным образом. Особенности внутренней структуры микромасштабного уровня учитывались параметрически (интегрально): через физико-механические свойства цементного камня, агрегатов и порового флюида. Эти свойства включают применяемые определяющие соотношения и уравнения динамики для компонентов системы, а также конкретные значения коэффици-

ентов и параметров этих соотношений и уравнений. Перераспределение жидкости в поровом объеме образца описывается классическим уравнением транспорта плотности. Связь локального порового давления и напряженно-деформированного состояния твердофазного каркаса дискретного элемента описывается на основе модели пороупругости Био.

С применением построенной дискретно-элементной модели проведены предварительные рас-

четы, позволившие выявить критическое содержание поровой жидкости и ее влияние на прочность, а также особенности разрушения огнеупорных материалов при интенсивных динамических и термических воздействиях. В частности, обсуждается возможность построения обобщенных кривых динамического значения прочности водонасыщенного бетона при механическом и термомеханическом нагружении от безразмерного параметра, аналогичного числу Дарси.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## УМНЫЙ ДИЗАЙН ЖЕЛОБОВ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ОТ TRB



E-mail: schiartano@trb.fr

© Симон Шьяртано ✉

Компания TRB, Франция

В данной работе представлен глобальный обзор дизайна главного желоба доменной печи. Большой опыт и профессионализм специалистов компании TRB позволяют разработать наилучшую концепцию желоба с использованием следующих

инновационных инструментов: «умный» дизайн блоков арматурного слоя, тепловое и термомеханическое цифровое моделирование, замеры термометрами, инфракрасные тепловизоры, лазерный 3D-сканер.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА



E-mail: and-yur@mail.ru

© Д. т. н. А. Л. Юрков ✉, к. х. н. А. П. Малахо, д. х. н. В. В. Авдеев

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

В традиционном понимании углеродные материалы для металлургии — это крупногабаритные изделия (электроды, аноды, катоды и доменные блоки). Материалы на основе терморасширенного графита тоже начинают находить применение у металлургов. В графите атомы в слое связаны прочными ковалентными связями, связь между сетками слоев осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Благодаря такому строению кристалла появляется возможность разным молекулам и атомам при определенных условиях проникать в межслоевое пространство. Плоские углеродные сетки чередуются со слоями внедренного вещества (интеркалята). В результате такого взаимодействия образуются интеркалированные соединения графита (ИСГ), переходящие в окисленный графит. Для получения терморасширенного графита использу-

ются серная и азотная кислоты. При термоударе коэффициент расширения окисленного графита составляет 40–80, соответственно удельная поверхность образующегося при ударной термообработке терморасширенного графита может составлять от 40 до 200 м<sup>2</sup>/г.

Терморасширенный графит прессуется без связки. Прессованный терморасширенный графит может быть изготовлен в виде уплотнений или в виде графитовой фольги, при этом плотность материала может изменяться от 0,1 до 1,8 см<sup>3</sup>. Графитовая фольга имеет уникальную структуру, крайне малую газопроницаемость и благодаря отсутствию смачивания является идеальным барьером для проникновения алюминия, обладает хорошими барьерными свойствами по отношению к криолиту, а также к диффузии натрия в алюминиевых электролизерах.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

## МИРОВОЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КИАНИТА И МУЛЛИТА ИЗ ВИРДЖИНИИ (США) В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

E-mail: sashlock@kyanite.com  
lebedev@cofermin.ru© С. Эшлок<sup>1</sup> ✉, к. т. н. И. В. Лебедев<sup>2</sup> ✉<sup>1</sup> Компания Kyanite Mining Corp., США<sup>2</sup> Компания Cofermin Rohstoffe, GmbH & Co. KG, Германия

Алюмосиликатные минералы группы силлиманита с высоким содержанием глинозема (60–70 %) являются ключевыми компонентами в рецептуре огнеупоров во всем мире в течение многих лет. Эти минералы проявляют свойства, которые могут быть использованы при производстве высококачественных огнеупоров с повышенной прочностью в горячем состоянии, превосходным сопротивлением ползучести и с превращени-

ем в муллит при нагреве. Различия в свойствах трех минералов группы силлиманита (кианит, силлиманит и андалузит) объясняются уникальной кристаллической структурой каждого из минералов.

При нагреве минералы группы силлиманита претерпевают фазовое превращение с образованием муллита и избытка кремнезема. При этом катионы Al<sup>3+</sup> в кристалле перегруппировываются из-за изменения

координационного числа, что вызывает необратимое расширение и превращение в муллит. Из трех минералов кианит расширяется в наибольшей степени (17 об. %) при наименьшем необходимом потреблении энергии (температура обжига 1400 °С). Это свойство может быть использовано для компенсации усадки огнеупорной смеси, а также для увеличения ее плотности при использовании мелких фракций кианита. Силлиманит занимает второе место по расширению (6 об. %), но для его полной конверсии требуется очень высокая температура обжига (1700 °С). Большинство огнеупоров не обжигают при такой высокой температуре, поэтому силлиманит в основном используется как стабильный (с точки зрения расширения) наполнитель с высоким содержанием глинозема. Андалузит обладает наименьшим из трех минералов расширением, всего на 4 об. %. Полное превращение андалузита в муллит происходит при температуре около 1600 °С. Некоторые компании используют андалузит для компенсации усадки огнеупорной смеси, но для этого необходимы большое количество андалузита в смеси и высокая температура обжига.

#### Обжиг кианита — формирование муллита

Кианит Virginia Kyanite™ может быть обожжен до муллита Virginia Mullite™ — единственного в мире муллита, полученного из кианита. Этот материал отличается от муллита, полученного при прокаливании глинистых минералов: в нем сохраняется форма кристаллов кианита в виде лезвия, создавая большой кристалл с высоким соотношением сторон за счет фазового превращения. Кроме того, такой муллит отличается от муллита, которые создаются путем экструзии или измельчения глины, и поэтому имеет несколько округлую форму частиц. Таким образом, муллит из кианита имеет ограничения по размеру. Размер частиц муллита не может быть больше размера исходных кристаллов кианита. Самый большой размер — 20×50 меш (840×300 мкм). Форма кристаллов муллита и небольшое количество примесей, оставшихся после очистки кианита, придают материалу отличные высо-

котемпературные свойства, в частности сопротивление ползучести.

#### Применение кианита Virginia Kyanite™ для производства огнеупоров

Самое распространенное на сегодняшний день применение кианита — производство огнеупорных смесей (бетонов, леточных и набивных масс, торкрет- и шоткрет-масс и др.). Прогнозируемый показатель расширения кианита в процессе обжига используется различными способами. Более крупные фракции -40 меш (420 мкм) и -50 меш (300 мкм) обычно используют для контроля усадки. Очень часто объединяют крупнозернистый кианит с мелкими фракциями -200 меш (75 мкм) и -325 меш (45 мкм). Добавление мелкого материала в состав огнеупорной смеси повышает плотность огнеупора за счет заполнения пустот, образующихся при расширении. Фазовое превращение мелкой фракции также обеспечивает присутствие муллита в матрице, который способствует повышению устойчивости материала к тепловому удару. Повышение содержания муллита в матрице, а также снижение ее пористости способствуют увеличению срока службы огнеупора.

Кианит активно применяется также для изготовления формованных огнеупорных изделий, в том числе для алюминиевых электролизеров, печной фурнитуры, в литейной отрасли, а также в качестве альтернативы микрокремнезему в огнеупорных массах и для частичного замещения кальцинированного глинозема.

#### Применение муллита Virginia Mullite™

Муллит Virginia Mullite™ используется в огнеупорах всех типов, которые должны обладать хорошей стойкостью к тепловому удару, жаропрочностью, а также высоким сопротивлением ползучести, в частности в огнеупорах, содержащих около 60 % оксида алюминия. Мелкие фракции муллита вводят в бетоны с низким содержанием цемента и в сухие виброукладываемые смеси. Очень низкое количество примесей в муллите обуславливает его применение, например, для футеровки стен тепловых агрегатов, для изготовления печной фурнитуры, а также в литейной отрасли.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: Danilova\_OY@vabz.ru

#### СЛУЖБА КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ВОЛЖСКИЙ АБРАЗИВНЫЙ ЗАВОД»

© К. х. н. Д. В. Данилов, О. Ю. Данилова (✉), Г. И. Кулёмина, О. А. Попов, Н. В. Ушакова  
ОАО «Волжский абразивный завод», г. Волжский, Россия

Такие свойства материалов на основе SiC, как высокая теплопроводность, термостойкость, стойкость к абразивному износу и коррозии при воздействии агрессивных сред, повышенная прочность в широком диапазоне температур вплоть до высоких обусловили их применение в разных отраслях. Материалы на

основе SiC обладают электропроводящими свойствами; в некоторых случаях чувствительны к кислороду и водяному пару, особенно в интервале 1000–1200 °С. Изделия из SiC используют для футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, а также в печах для сжигания отходов при воздействии очень

высоких рабочих температур. Из карбида кремния изготавливают печную фурнитуру (высокотемпературные системы штабелирования и транспортирования) для керамической промышленности, а также износостойкую футеровку для оборудования, подвергаемого сильному абразивному износу (приготовление и транспортирование материалов).

С 1981 г. на Волжском абразивном заводе выпускаются карбидкремниевые изделия на муллитокремнеземистой связке марки КМК и алюмосиликатной связке марок КА и КАС. Изделия используются в качестве печной фурнитуры для высокотемпературного обжига продукции керамической промышленности (изоляторы, абразивный инструмент на керамической связке и т. п.). Применение изделий на муллитокорундовой связке обусловлено их высокой теплопроводностью. Температура службы изделий марки КМК до 1450 °С, марок КА и КАС до 1300 °С, термостойкость более 100 водяных теплосмен от 950 °С. Лимитирующим фактором службы таких изделий является окисление карбида кремния 950–1700 °С по реакции  $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ . В среде водяного пара выше 1300 °С возможна реакция  $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$ . Реакция окисления SiC проходит с увеличением объема, что приводит к разрушению огнеупора.

С 2009 г. на заводе начался выпуск карбидкремниевых изделий на нитридной связке марок КН и ВАЗБО-НИТ КН-1, предназначенных в основном для футеровки алюминиевых электролизеров. Изделия работают в агрессивных условиях. Карбид и нитрид кремния

взаимодействуют с кислородом и углекислым газом; отрицательное воздействие оказывает также криолит. Окисление нитрида кремния является сложным процессом, что в значительной мере зависит от вида спекающих добавок и примесей в материале. Первичная пленка представляет собой диоксид кремния, который формируется непосредственно из реакции нитрида кремния и кислорода  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2$ . Разрушение карбидкремниевых блоков на уровне верхней границы электролита происходит по реакциям окисления нитрида и карбида кремния до кремнезема, который далее растворяется в электролите. Кроме того, проходят другие реакции окисления:  $2\text{SiC} + \text{NaAlF}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiF}_4 + \text{NaAlSiO}_4 + 4\text{C}$  и  $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{NaAlF}_4 + 6\text{CO}_2 = 3\text{SiF}_4 + 3\text{NaAlSiO}_4 + 6\text{C} + 4\text{N}_2$ .

Хорошо себя показали карбидкремниевые изделия на нитридной связке в котле мини-ТЭЦ. Коррозия огнеупорных изделий происходит не только в результате реакции окисления, но и в ходе дополнительной реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Si}_3 + 3\text{CO}$ . Источником железа являются трубы, расположенные внутри котла, в которых при нагревании воды образуется пар, требующийся для нужд завода. Срок службы карбидкремниевых изделий на нитридной связке в котле мини-ТЭЦ составил четыре отопительных сезона при требуемых двух.

В настоящее время при активном развитии металлургических процессов изделия из карбида кремния благодаря своим уникальным свойствам кремния, несомненно, найдут свое место.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ



E-mail: idatsko@magnezit.com

## ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ ДЛЯ ПАТРУБКОВ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ РН-ВАКУУМАТОРОВ

© И. А. Дацко (✉), А. О. Мигашкин, Ю. В. Данилова  
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Современные металлургические агрегаты с каждым годом повышают требования к огнеупорным материалам. Внепечная обработка является неотъемлемой частью получения высококачественной стали. Среди наиболее сложных с точки зрения службы огнеупоров агрегатов можно выделить циркуляционный вакууматор (РН-вакууматор). В Группе «Магнезит» в 2019 г. был разработан ряд огнеупорных саморастекающихся бетонов для футеровки внешней части всасывающего и сливного патрубков циркуляционного вакууматора. Особенность разработанного ряда заключается прежде всего в самоуплотнении и самовыравнивании полученных составов при минимальном количестве воды затворения — технология «self flow». Это качество является обязательным требованием к бетону, применяемому для футеровки патрубков на металлургических предприятиях, эксплуатирующих РН-вакууматоры.

С учетом опыта и требований металлургов были разработаны три состава бетона, содержащих шпинель, оксид хрома или их комбинацию. Основные физико-химические и механические показатели разработанных составов не уступают показателям

продуктов, имеющих на рынке. В то же время полученные составы существенно отличаются своими служебными характеристиками. Так, бетон, содержащий оксид хрома, показал наивысшую стойкость к шлаку, минерально-фазовый состав которого был представлен в основном двухкальциевым силикатом (48–53 %) двух модификаций ( $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  — шеннонита и  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  — ларнита), фторсодержащим алюминатом кальция (25–29 %), флюоритом  $\text{CaF}_2$  (10–12 %). Лабораторные тесты на шлакоустойчивость, проведенные тигельным методом, показали площадь пропитки почти в 2 раза ниже, чем у классических шпинелесодержащих вариантов, имеющих сегодня на рынке. В результате химического взаимодействия шлака с огнеупором пропитка осуществлялась кальциевым алюмосиликатом — геленитом и диалюминатом кальция. Кроме того, в результате взаимодействия кальциевой составляющей (из шлака) с корундом в огнеупорах наблюдается значительное образование вторичного бонита как в виде каемок вокруг зерен корунда, так и в виде отдельных частиц в тонкомолотой составляющей.

Разработанный состав с добавкой оксида хрома и шпинели показал наибольшую стойкость к термостатированию. В то же время классический вариант — высокоглиноземистый бетон с добавкой шпинели является золотой серединой и совмещает высокую стойкость к шлаку и стойкость к термическим ударам.

Лабораторные испытания, проведенные сотрудниками Группы «Магнезит», а также опыт специалистов управления инжиниринга позволяют с уверенностью сказать, что разработанные составы могут быть успешно использованы для футеровки наружной части патрубков циркуляционного вакууматора.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: d.denisov@aliter.spb.ru

## БЕТОНЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПЛОТНОСТЬЮ И БЕТОНЫ НА КРЕМНЕЗОЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ — ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© К. т. н. **Д. Е. Денисов** (✉), **О. К. Некрасова**  
ООО «Алитер-Акси», Санкт-Петербург, Россия

Технические характеристики гидравлически твердеющих бетонов зависят от количества воды, добавляемой в сухую огнеупорную смесь при приготовлении бетона. Как правило, превышение этого количества на несколько процентов облегчает укладку, но приводит к снижению прочности и плотности бетона. Дальнейшее избыточное увлажнение не имеет смысла — вода «не усваивается» бетоном; происходят его расфракционирование и расслоение.

На предприятии «Алитер-Акси» разработаны огнеупорные смеси с регулируемой плотностью, которые производятся под торговой маркой АЛИФЛЕКС. При изготовлении огнеупорных изделий и футеровки из этих смесей количество добавляемой воды можно варьировать в чрезвычайно высоких пределах, радикально изменяя плотность, теплопроводность и прочность получаемого бетона. Увеличением содержания воды вдвое можно также снизить плотность бетона в 2 раза, существенно улучшив его теплоизоляционные характеристики. Структура бетона при этом становится более пористой и менее прочной, но сохраняет однородность. Химический и фазовый составы, разумеется, не изменяются, огнеупорность остается практически на том же уровне. Из огнеупорных смесей с регулируемой плотностью можно получать огнеупорные бетоны с уникальными свойствами. К таким бетонам относятся, например, бетоны на основе сфорокунда с температурой службы 1800 °С и плотностью менее 1 г/см<sup>3</sup>; теплоизоляционные бетоны плотностью около 0,3 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность которых сравнима с теплопроводностью волокнистых материалов; облегченные низкоцементные бетоны, футеровку из которых можно сушить по ускоренному режиму.

Предприятие «Алитер-Акси» производит огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих под торговой маркой АЛИКАСТ нано. В этих бетонах алюминат-кальцевый цемент полностью заменен на кремнезоль на основе наночастиц SiO<sub>2</sub> размерами около 10 нм. Основные особенности этих бетонов:

– сушку можно проводить по ускоренному режиму (50–100 °С/ч). Как и в ультранизкоцементных бетонах,

практически полное удаление воды происходит ниже 150 °С, но вода при этом удаляется с большей скоростью, так как бетоны на кремнезольных связующих обладают гораздо более высокой газопроницаемостью при низких температурах. При гидратации цемента образуются гидраты с низкой плотностью, поры закрываются, газопроницаемость снижается, в то время как при образовании геля поры остаются открытыми и проницаемыми;

– сушку футеровки или изделий можно начинать сразу же после затвердевания бетона, выдержка, необходимая для гидратации цемента, не нужна;

– практически не содержат CaO, благодаря исключительно малому размеру наночастиц SiO<sub>2</sub> облегчается спекание и мулитообразование, поэтому высокотемпературные характеристики отличные;

– термостойкость (на любых заполнителях) существенно превышает термостойкость аналогичных бетонов, содержащих цемент;

– обладают высокой адгезией к кирпичной кладке или к монолитной футеровке, что делает их незаменимыми при проведении ремонтных работ, в том числе при высокой температуре ремонтируемой поверхности;

– медленно твердеют после укладки, прочность сырца до проведения сушки невелика, что может привести к проблемам при снятии опалубки и транспортировке изделий, не подвергнутых термообработке.

Гелеобразование происходит вследствие удаления воды, поэтому наиболее целесообразно применять бетоны на кремнезольных связующих для изготовления изделий и футеровки с высокой открытой поверхностью для быстрой естественной сушки. В других случаях следует применять бетоны с добавками, ускоряющими гелеобразование. Эффективность применения этих бетонов наиболее высока при эксплуатации в условиях частых температурных перепадов и умеренных механических воздействий (крышки промежуточных ковшей, печи с выкатным подом, периодические печи сжигания и т. д.). Отличные результаты получены при исправлении мелких дефектов футеровки и проведении ремонтных работ, в том числе при высокой температуре ремонтируемой поверхности.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ТИКСОТРОПНЫЙ БЕТОН МАРКИ MAGCAST P88 И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ MAGSTONE P88**

(✉)

E-mail: dmarchenko@magnezit.com

© М. А. Ерошин, Д. А. Марченко (✉), М. Р. Фахрутдинова  
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В результате проведения исследовательской работы разработаны магнезиальный тиксотропный бетон марки MAGCAST P88 и изделия на его основе MAGSTONE P88. В качестве исходного материала использовали плавный периклазовый порошок с содержанием MgO не менее 96,0 %. Бетон имеет следующий химический состав, мас. %: MgO 93,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,40, CaO 1,7. Свойства бетона после обжига при 1690 °С: предел прочности при сжатии 53,0 МПа, кажущаяся плотность 2,95 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость 16,8 %, дополнительная ли-

нейная усадка 0,1 %, температура начала деформации (ISO) 1600 °С. Индекс растекаемости бетонной смеси по ГОСТ Р52541–2006 составляет 150 % при добавлении воды в количестве 5,0–6,0 %.

Изделия MAGSTONE P88 (металлоприемники) в количестве 10 т (44 шт.) отработали на предприятии «ТОРЭКС-Хабаровск», масса MAGCAST P88 была отгружена на Белорусский металлургический завод в количестве 10 т. Нареканий от потребителей не поступало.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ СИСТЕМЫ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> С НИЗКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ**

(✉)

E-mail: zroman777@mail.ru

© К. т. н. Р. В. Зубашенко (✉)  
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

Низкая термостойкость огнеупорных изделий служит частой причиной их быстрого износа (периодический режим работы, аварийные остановки, остановки на ремонт). Поэтому повышение термостойкости огнеупорных материалов является одной из основных задач технологии огнеупоров.

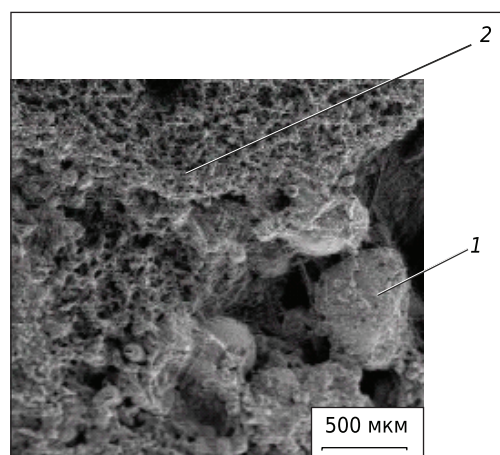
Известно, что разрушение огнеупорных изделий от термических напряжений является двустадийным процессом: первая стадия — зарождение трещин, вторая — распространение и развитие трещин. Присутствие в огнеупоре муллитокремнеземистого волокна препятствует распространению зародышевых трещин. Кроме того, при его высоком содержании формируется контактная микроструктура, препятствующая передаче тепла кондукцией.

Футеровка, выполненная традиционными изделиями (модули) на основе муллитокремнеземистого стекловолокна (ГОСТ 23619–79), обладает значительно более высокой термостойкостью, чем футеровка из ячеистых керамических материалов (JM-28, JM-30, КТ-1,1, КТ-1,3 и др.). Однако кристаллизация, протекающая в стеклообразных волокнах при нагревании, ограничивает максимальную температуру применения изделий на их основе до 1150 °С (содержащих Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1300 °С, ZrO<sub>2</sub> до 1425 °С). Образующиеся при нагреве микрокристаллические образования вызывают резкое снижение прочности волокон; они становятся хрупкими и дают усадку. В процессе эксплуатации при повышенных температурах это приводит к разрушению теплоизоляционного слоя.

Муллитокремнеземистые волокна могут образовывать высокопористые композиции, полученные методом вибропрессования, в которых волокна упрочнены неорганической связкой, незначительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала. Эта тех-

нология в промышленных масштабах реализована в ЗАО «ПКФ «НК». Микроструктура конструкционно-теплоизоляционных алюмосиликатных изделий показана на рисунке.

Освоенные конструкционно-теплоизоляционные изделия имеют достаточно низкую теплопроводность, а также, как и традиционные, гораздо большее сопротивление тепловому удару, чем, например, ячеистая корундовая керамика (КТ-1,3). Изделия представляют собой обожженный пористый материал, сформированный из хаотично расположенных волокон системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (до 40 %), зерен пористого корундового заполнителя 1 и неорганической связки (огнеупорной глины), упрочняющей волокна 2 (см. рисунок). Обожженный полуфабрикат подвергается механической обработке. Применяемый заполнитель стабилизирует усадочные процессы этого материала. Основными кристаллическими соединениями изделий являются корунд, муллит и α-кристобалит. Такой фазовый состав формируется как в результате



физико-химических процессов, происходящих при обжиге сырья, так и при кристаллизации стекловолна.

Такая технология обеспечивает освоению алюмосиликатному легковесному огнеупору (пат. 2643375 РФ) помимо высокой термостойкости и низкой теплопроводности (до 0,35 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С) относительно высокую механическую прочность (до 7 МПа при кажущейся плотности < 1,35 г/см<sup>3</sup>), а также высокую температуру эксплуа-

тации (до 1500 °С). Разработанные изделия являются хорошей альтернативой корундовым теплоизоляционным изделиям марок КТ-1,1 и КТ-1,3 (ГОСТ 5040–2015). В течение 15 лет они применялись в разных тепловых агрегатах, в том числе на предприятиях «Теплохиммонтаж», «ПКФ «НК», «ОСМиБТ», «ТХМ-Промпечь», а также на Оскольском электрометаллургическом комбинате, Новолипецком металлургическом комбинате, Речицком фарфоровом заводе.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

## ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ

(✉)

E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. **Р. В. Зубашенко** (✉), **В. И. Кузин**  
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

Основная тенденция развития огнеупорной отрасли в последнее время — увеличение производства неформованных огнеупоров. Значительную долю этих материалов составляют теплоизоляционные бетоны. В качестве пористых заполнителей при их производстве используют вспученный вермикулит, вспученный перлит, керамзит, бой шамотных и диатомовых теплоизоляционных изделий и др. Ввиду ограниченности боя шамотных легковесных изделий в ЗАО «ПКФ «НК» разработана технология производства огнеупорного пористого заполнителя, полученного на основе пенометода.

При разработке технологии определяли оптимальный состав пеномассы, изучали кинетику сушки и изотермического спекания материала, а также его свойства (предел прочности при сжатии, кажущуюся плотность, насыпную плотность, фракционный состав). Отработку технологии проводили на действующем производстве с использованием промышленного смесителя, туннельного сушила, малогабаритной туннельной печи, дробилки и грохота. В результате был освоен выпуск шамотного пористого заполнителя NK-Chamotte LW с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 28 %

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

## ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ — ЛЕГКИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

(✉)

E-mail: bakor@ntcbakor.ru  
diolem@muctr.ru

© Д. т. н. **Б. Л. Красный**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **К. И. Иконников**<sup>1</sup>, к. т. н. **Д. О. Лемешев**<sup>2</sup> (✉),  
**А. Л. Галганова**<sup>1</sup>, **А. С. Сизова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

В процессе сгорания угольного топлива на тепловых электростанциях в год образуется около 25 млн т золошлаковых отходов. В зависимости от типа котлов, вида топлива и режима его сжигания в золошлаковой смеси содержатся шлак, частицы несгоревшего топлива и 70–85 % золы-уноса. Уровень вовлечения этого продукта составляет всего 10 % массы годового выхода, в связи с чем продукты сгорания бурого угля продолжают накапливаться на золоотвалах и к 2030 г. масса накопившихся отходов превысит 2 млрд т. Морфология и размер частиц золы-уноса определяются температурой горения, скоростью охлаждения и ее составом. Зола-унос состоит в основном из твердых сфер (2300–2600 кг/м<sup>3</sup>), ценосфер (<1400 кг/м<sup>3</sup>), частиц неправильной формы и несгоревшего углерода. Размер частиц золы-уноса варьируется в диапазоне от 1 до более 200 мкм; полые ценосферы и частицы углерода крупнее. Зола-унос состоит из оксидов кремния, алюминия и железа. Минеральный состав и дисперсность золы-уноса определяют возможности ее использования в разных отраслях.

Весьма перспективно использование золы-уноса в качестве сырья в производстве огнеупорной керамики и теплоизоляции. Этот продукт может заменять глину или шамот, а также высококачественные материалы, являющиеся источником оксидов алюминия и кремния, при синтезе фаз муллита, кордьерита, шпинели т. д. Мелкодисперсность порошка позволяет включать его в технологический процесс практически без предварительной обработки. Однако применение золы-уноса как недорогого доступного сырьевого материала позволяет не только минимизировать затраты на производство, но и получить материалы с хорошими теплофизическими свойствами. Основные виды керамических изделий, которые могут быть получены с использованием золы-уноса: глазурованная плитка, стеклокерамика, керамические волокна, огнеупоры, в том числе теплоизоляционные материалы.

В НТЦ «Бакор» получен ряд огнеупорных теплоизоляционных керамических материалов с использованием полых алюмосиликатных микросфер

зола-уноса в качестве легковесного заполнителя, перспективных для создания материалов плотностью от 0,5 г/см<sup>3</sup>. В качестве исходных компонентов использовали полую алюмосиликатную микросферу, глину огнеупорностью не ниже 1630 °С, высокоглиноземистый заполнитель, органический пластификатор и кремнийсодержащее связующее. Для получения изделий было выбрано вибропрессование, преимущество которого состоит в том, что при достаточно низком усилии за счет вибрационного воздействия на формовочную массу удается получить равноплотную прессовку; при этом напряжения в теле сырца минимизируются. Для получения крупногабаритного блока был опробован способ виброформования с пригрузом, а для получения фасонных изделий метод вибролитья с применением алюмосиликатной сферы. Относительно низкая влажность формовочных масс позволила сократить длительность сушки почти в 5 раз по сравнению с химическим и пенным методами формирования пористой структуры и исключить значительные усадочные деформации, приводящие к браку. Использование органического пластификатора обеспечило технологичность формовочных масс, а полипропиленовая фибра способствовала повышению прочности сырца и улучшенному влаготводу. Пони-

| Показатели                                               | Изделие марки |         |         |
|----------------------------------------------------------|---------------|---------|---------|
|                                                          | 0,5           | 0,8     | 0,9     |
| Содержание, мас. %:                                      |               |         |         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 32            | 50      | 60      |
| SiO <sub>2</sub>                                         | 65            | 45      | 35      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 2             | 1,5     | 1       |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                             |               |         |         |
| Предел прочности при сжатии, МПа                         | 0,5–0,6       | 0,7–0,8 | 0,8–0,9 |
| Дополнительная усадка, %, не более (при температуре)     | 1,5           | 2,5     | 3,5     |
| Теплопроводность, Вт/(м·К), при средней температуре, °С: | 1,0           | 2,5     | 3,0     |
| 300                                                      | 0,23          | 0,29    | 0,37    |
| 500                                                      | 0,26          | 0,32    | 0,39    |
| 700                                                      | 0,28          | 0,35    | 0,40    |
| 900                                                      | 0,33          | 0,39    | 0,45    |
| 1100                                                     | 0,48          | 0,51    | 0,66    |

женная влажность формовочной массы и использование полипропиленовой фибры позволили довести выход годного продукта до 99 %. Полученные изделия имеют равномерную структуру, заданные размеры, четко оформленные грани и ребра. Характеристика изделий марок 0,5, 0,8 и 0,9 приведена в таблице.

Изделия применяют в футеровке тепловых агрегатов разных отраслей промышленности.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: tdyatchek@zircoa.com

#### ЦИРКОНИЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ КОМПАНИЙ ZIRCOA, Inc. И DYSON TECHNICAL CERAMICS для МНЛЗ, ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ДЛЯ ДРУГИХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

© Т. Лейтзел<sup>1</sup>, Дж. Махоски<sup>1</sup>, К. Штойер<sup>1</sup>, Р. Тейлор<sup>2</sup>, Т. А. Дьячек<sup>3</sup> (✉),  
к. ф.-м. н. А. В. Шуклинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Компания Zircoa Inc., г. Солон, Огайо, США

<sup>2</sup> Компания Dyson Technical Ceramics, г. Шеффилд, Великобритания

<sup>3</sup> ООО «Циркоа-РУС», г. Тамбов, Россия

В 2017 г. произошло объединение компаний Zircoa, Inc. и Dyson Technical Ceramics (DTC). Обе компании сохранили свою идентичность, однако последовавший затем обмен опытом позволил обеим компаниям существенно расширить исследовательскую и производственную базу и укрепить положение на рынке высококачественных циркониевых огнеупоров. Исключительно высокая огнеупорность, эрозионная стойкость и механическая прочность керамики на основе стабилизированного ZrO<sub>2</sub> позволяют использовать ее в условиях высоких температур в сочетании с воздействием агрессивных сред и механического износа. Незначительная смачиваемость керамики расплавами большинства металлов и сплавов дает ей дополнительное преимущество при службе в контакте с металлами платиновой группы, сталью, жаропрочными сплавами и т. д. С другой стороны, высокая стоимость циркониевой керамики вынуждает искать способы уменьшения ее объема без потери эксплуатационных свойств. Именно поэтому ZrO<sub>2</sub> нередко применяется в виде вставок в изделия из более дешевых огнеупорных материалов, в частности, в некоторые огнеупоры для непрерывной разливки стали.

Комплекс свойств ZrO<sub>2</sub> позволяет замедлить как разрушение, так и зарастание внутреннего канала стакана-дозатора и гнездового блока, что положительно влияет на скорость разливки стали и стабильность ее струи. Сменный стакан-дозатор с циркониевой вставкой может обеспечивать от 6 до 24 ч непрерывной разливки в зависимости от состава керамики и сорта стали. Компания DTC производит стаканы-дозаторы для непрерывной разливки стали открытой струей для всех основных систем быстрой замены (включая CNC, MNC и др.) и гнездовые блоки, снабженные циркониевой вставкой высокого качества. Кроме того, компания имеет стабильно высокий объем ежегодных продаж изделий для МНЛЗ по всему миру, включая регулярные поставки в Россию. Компания Zircoa, Inc., в свою очередь, специализируется на выпуске отдельных циркониевых вставок в стаканы-дозаторы и плиты для шибберных затворов. Ежегодно с завода в Солоне отгружается несколько сотен тысяч единиц продукции этого типа для потребителей из разных стран.

Стойкость к термическому удару, несмачиваемость и высокая огнеупорность ZrO<sub>2</sub> — свойства, которые требуются для изготовления распылительных

форсунок для производства металлических порошков. Большой опыт и непрерывные инвестиции в НИОКР уже много лет обеспечивают компаниям DTC и Zircoa, Inc. первое место среди лидеров в поставках этого вида изделий. Постоянно оптимизируются существующие и создаются новые керамические композиции; разработка дизайна ведется в сотрудничестве как с производителями порошков, так и с поставщиками оборудования для их изготовления. Следует отметить, что на сегодняшний день существенный объем российских металлических порошков вырабатывается с использованием распылительных форсунок компаний DTC и Zircoa, Inc.

Помимо вышеуказанной продукции компании производят циркониевые и корундомуллитциркониевые тигли, циркониевые изделия для футеровки тепловых агрегатов, трубы и диски, подложки и пластины для службы при 2000 °С и выше, огнеупорные засыпки из спеченного и плавленного  $ZrO_2$ , а также циркониевый бисер для мельниц и порошок с содержанием ( $ZrO_2 + HfO_2$ ) выше 99,6 %. Продукция применяется также для прецизионного литья, аффинажа благородных металлов, в производстве синтетических кристаллов, высокочистого кварцевого стекла, технического углерода и др.

### ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПО СВС-МЕТОДУ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРАХ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: mir@ntpf-etalon.ru

© К. т. н. **И. Р. Манашев** (✉), **Э. М. Манашева**  
ООО Научно-техническая производственная фирма «Эталон», г. Магнитогорск, Россия

В себестоимости производства стали заметную долю составляют затраты на огнеупоры, а также на ремонт и монтаж футеровки металлургических агрегатов. Один из перспективных путей снижения удельного расхода и затрат на огнеупоры — применение в огнеупорном производстве современных композиционных материалов для совершенствования традиционных огнеупоров и создания новых, обладающих высоким уровнем физико-технических показателей.

Широкое применение в металлургическом производстве получили огнеупоры оксидно-углеродистого состава (периклазоуглеродистые, корундографитовые и др.). Их используют для изготовления рабочего слоя футеровки, а также в качестве функциональных изделий для разливки стали. Состав оксидно-углеродистых огнеупоров включает наполнитель, графит и связующие материалы; иногда в состав вводят специальные добавки-антиоксиданты для замедления процесса обезуглероживания и разрушения огнеупора. Традиционно в качестве таких добавок применяют порошки первичного и вторичного алюми-

ния, технический кремний и карбид кремния, бескислородные материалы на основе боридов, нитридов, карбидов и других соединений. Наиболее эффективными антиоксидантами считаются борсодержащие сплавы ( $AlB_2$ ,  $MgB_{12}$ ,  $B_4C$ ,  $TiB_2$  и др.), однако из-за высокой стоимости их используют ограниченно. Среди нитридов наиболее привлекательными для применения в качестве антиоксидантов являются композиционные материалы на основе нитридов кремния и бора (см. таблицу). Нитрид кремния отличается высокой термической и коррозионной стойкостью, низким ТКЛР, а также инертностью к воздействию расплавов чугуна, шлака и ряда цветных металлов. В огнеупорной промышленности его применяют в качестве связки карбидкремниевых изделий. Карбидкремниевые изделия на нитридной связке используют для футеровки алюминиевых электролизеров, коксовых батарей, доменных печей, топочных устройств. Введение нитрида кремния в состав леточных и желобных набивных масс в композиции с ферросилицидной связкой (NITRO-FESIL, REFRASIN) обеспечило повышение стойкости этих масс к воздействию расплавов чугуна и шлака доменного производства. При использовании нитридкремниевых соединений в составе углеродсодержащих изделий реализуется защитный механизм, в результате которого при последовательном термическом разложении нитрида кремния и протекании реакций карбидообразования-окисления в поверхностном слое огнеупора формируется защитный слой, поры которого заполнены азотом. Такой барьерный слой препятствует проникновению кислорода во внутренние слои огнеупора и замедляет окисление углерода.

В НТПФ «Эталон» разработан ряд композиционных материалов на основе нитридов кремния и бора для производства некоторых видов огнеупоров (см. таблицу). С использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены компо-

| Материал                                                             | Композиция                               | Огнеупорные изделия                      |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Нитрид кремния на ферросилицидной связке:<br>NITRO-FESIL<br>REFRASIN | $Si_3N_4-Fe(Si)$<br>$Si_3N_4-SiC-Fe(Si)$ | Массы леточные, набивные желобные        |
| Нитрид кремния:<br>НК-1<br>НК-2 (в композиции с остаточным кремнием) | $Si_3N_4$<br>$Si_3N_4-Si$                | Периклазоуглеродистые, корундографитовые |
| Композиционный материал Нитрокарбид (НКК-1)                          | $Si_3N_4-SiC$                            | Карбидкремниевые различного назначения   |
| Композиционный материал на основе нитрида бора (НБ-1)                | $BN-Al-Al_2O_3$                          | Периклазоуглеродистые, корундографитовые |

зиции специализированного назначения и освоено их производство в СВС-реакторах объемом 0,15 м<sup>3</sup>. Синтез материалов осуществляется при высокой температуре (~2000 °C) и давлении около 10 МПа.

Для углеродсодержащих огнеупоров предлагаются композиционные материалы марок НК-2 и НБ-1, которые проявляют защитные антиокислительные свойства в широком интервале температур, обеспечивая стойкость огнеупоров как к окислению, так и к шлаковому раз-

еданию. Лабораторные испытания, проведенные специалистами комбината «Магнезит», показали, что при использовании композиционных материалов в образцах периклазоуглеродистых изделий наблюдается улучшение их физико-механических свойств после коксующегося обжига. На основании этих исследований планируются опытно-промышленные испытания изделий с композиционными антиоксидантами в футеровке сталеплавильных агрегатов и сталеразливочных ковшей.

## ОГНЕУПОРЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ АГРЕГАТОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: amigashkin@magnezit.com

© А. О. Мигашкин (✉), к. т. н. Т. В. Ярушина, к. т. н. М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин  
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Специалистами Группы «Магнезит» изучены факторы износа огнеупоров в футеровке патрубков RH-вакууматоров. Износ футеровки всасывающего патрубка был исследован с помощью термомеханического моделирования методом конечных элементов. Был проведен расчет термических напряжений при разных вариантах закрепления системы. Снижение склонности изделий к образованию сколов может быть достигнуто увеличением их термостойкости до уровня, исключающего возможность зарождения трещин, а также созданием микроструктуры, препятствующей распространению трещин. Снижение капиллярной пропитки изделий шлаковыми расплавами не только позволит снизить склонность их к образованию зон с разным химико-минеральным составом и физическими свойствами (в первую очередь ТКЛР), но и сохранит природу, взаимное соотношение и распределение фаз, полученных при изготовлении изделий. Кроме того, для изучения и описания механизма износа периклазохромитовых изделий исследовали микроструктуру огнеупорных изделий после службы во всасывающих патрубках RH-вакууматоров двух металлургических предприятий, на которых технология внепечной обработки стали включает введение в ковшевой шлак разных добавок. Установлено, что глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава зависит от качества используемого огнеупора, вида гомогенизирующей добавки к шлаку в сталеразливочном ковше, используемых раскислителей и шлакообразующих материалов. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонентом, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, чем при добавке только плавикового шпата, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большого количества вторичных фаз. Описан процесс износа периклазохромитовых огнеупоров в футеровке всасывающего патрубка RH-вакууматора.

На базе полученных знаний разработан ряд хромосодержащих огнеупоров для футеровки вакууматоров. Высокоплотные хромитопериклазовые изделия марки ХПП-1 в настоящее время успешно используются на ряде металлургических предприятий России. Средний

химический состав огнеупоров до службы, %: MgO 59,8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,98, SiO<sub>2</sub> 0,86, CaO 0,76, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,9, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,7. Предел прочности при сжатии при комнатной температуре около 140 Н/мм<sup>2</sup>, открытая пористость менее 8,0 %, кажущаяся плотность более 3,40 г/см<sup>3</sup>, предел прочности при изгибе при 1200 °C 23,0 Н/мм<sup>2</sup>, температура деформации под нагрузкой по ISO 1893-89 выше 1700 °C. Огнеупоры для патрубков вакууматора обязательно пропитывают растворами солей магния или алюминия, что позволяет существенно улучшить их прочностные свойства и минимизировать тем самым растрескивание патрубков на стадии разогрева. Кроме того, снижение доли проникаемых пор препятствует проникновению шлака вглубь огнеупора и взаимодействию шлаковых фаз с его матрицей с образованием жидких алюминатов кальция или твердых типа шпинели и двухкальциевого силиката. При этом повышается плотность пропитанных участков.

Стойкость футеровки вакууматоров во многом зависит от качества ее выполнения. К ширине вертикальных и горизонтальных швов в рабочем слое футеровки патрубков вакууматора предъявляются особо жесткие требования. В Группе «Магнезит» оборудован участок по шлифованию изделий. Процесс шлифования изделий осуществляется на двух станках фирмы Wassmer. Введена в эксплуатацию шлифовальная станция этого же производителя, позволяющая за один цикл проводить шлифование четырех сторон изделия. Перед отгрузкой потребителю изделия для патрубков проходят обязательную стендовую сборку в кольца. Группа «Магнезит» имеет возможность поставлять как изделия для колец патрубков, прошедшие стендирование, так и готовые кольца, изделия в которых склеены между собой. Для обеспечения кривизны торцевой поверхности колец патрубков до 0,25 мм их шлифование осуществляется на специальном шлифовальном станке в собранном виде.

В настоящее время Группа «Магнезит» имеет возможность производить высокоплотные прямосвязанные хромитопериклазовые изделия для циркуляционных вакууматоров, качество которых и предельные отклонения по размерам позволяют гарантировать стойкость футеровки не ниже стойкости футеровки из импортных изделий.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

## ТОНКОСТЕННАЯ КЕРАМИКА АО БКО

(✉)  
E-mail: scareva@aabko.ru© К. Т. Н. А. В. Сакулин, К. Т. Н. С. И. Гершкович, К. Т. Н. Ф. Р. Иксанов, К. Э. Н. Д. А. Михайлов, А. В. Витовский, К. Т. Н. В. А. Мусевич (✉), А. А. Никитин  
АО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

Повышение эффективности разливки стали сифонным способом на металлургических и литейных предприятиях, производящих сортовые, кузнечные и специальные слитки, зависит от качества применяемых в тепловых агрегатах огнеупорных материалов. Однородный химический состав, плотная макроструктура конечной продукции, низкая степень загрязнения неметаллическими включениями, вредными примесями, а также необходимые физические свойства — наивысшие показатели качества огнеупора.

В 2014–2015 гг. Боровичский комбинат огнеупоров (БКО) успешно освоил выпуск нового вида продукции — шамотных изделий марки HShS для литниковых питающих систем для предприятий, производящих литейные детали и конструкции широкого спектра применения. Освоено серийное производство высокоглиноземистых огнеупоров марки МЛС-67 для разливки стали, выпускаемой разными сериями, в том числе дорогостоящих высококачественных сталей. Потребители этих огнеупоров — машиностроительные компании, механические заводы и металлургические предприятия, имеющие малотоннажное сталеплавильное производство в рамках собственных литейных цехов. Особенность производства на этих предприятиях заключается в том, что каждая плавка уникальна по своему составу и брак на слитках и отливках недопустим, поэтому литейщики, машиностроители и металлурги очень тщательно подходят к выбору поставщика огнеупорных изделий для этого передела.

Высокотехнологичные изделия производства БКО для данного сегмента рынка обладают следующими преимуществами, направленными на увеличения качества отливаемых слитков и заготовок:

- высокой точностью изготовления;
- обеспечением плотности укладки и стыковки изделий при наборе литниковой и сифонной систем, в том числе из-за отсутствия мертвого в узлах сопряжения конструкций;
- повышением ресурса эксплуатации и стойкости в сравнении с шамотной продукцией, в том числе за счет использования бандажированных изделий;
- отсутствием трещин на изделиях в процессе заливки;
- отсутствием существенных дефектов на деталях отливок;
- минимизацией загрязнения разливаемой стали неметаллическими включениями.

Особенность производства изделий марок HShS — огромный ассортимент типоразмеров, который позволяет создать литниково-питающие системы в соответствии с требованиями и задачами потребителя. В связи с этим для комплектации заказов выпуск продукции осуществляется одновременно в двух производственных цехах комбината. В настоящее время разработанные изделия составляют конкуренцию иностранным и отечественным поставщикам аналогичной продукции. При этом непрерывно внедряются новые конструкции и дизайн изделий, расширяется номенклатура и усложняется ассортимент выпускаемой продукции в рамках политики импортозамещения. Осваивается прессование особосложных изделий: звездочек, колен, тройников, четверников, питателей. В перспективных планах комбината — внедрить в производство специализированное формовочное оборудование для повышения эффективности и производительности выпуска продукции. Расширяя спектр своей деятельности, комбинат разрабатывает и осваивает производство новых видов продукции, по своим техническим и ресурсным характеристикам превосходящей отечественные аналоги.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

МАССА ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ РАБОЧЕГО СЛОЯ  
ФУТЕРОВКИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ(✉)  
E-mail: epospelova@magnezit.com© К. Т. Н. М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. И. Поспелова (✉)  
ООО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Наиболее распространенным и широко применяемым способом выполнения рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей является мокрое торкретирование. Однако существует альтернативный способ — просыпание сухой массой по шаблону пространства между арматурным слоем футеровки и шаблоном. Преимуществами данного способа являются:

- фиксированная толщина рабочего слоя футеровки и отсутствие возможности ее изменять;
- отсутствие угрозы нарушения целостности футеровки при сушке и разогреве, связанного с остатками воды и гидратационными явлениями внутри футеровки;
- отсутствие угрозы снижения качества разливаемых заготовок из-за отсутствия риска попадания водорода в заготовку;
- увеличение ресурса работы арматурного слоя футеровки.

В Группе «Мagneзит» освоена технология производства массы марки Dalmould P 70-3 по ТТ 72664728-732-Т-2015 для изготовления рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей по шаблону. Масса периклазофорстеритового состава работает на одном из металлургических предприятий в промежуточных ковшах. Между шаблоном и арматурным слоем футеровки промежуточного ковша масса засыпается в сухом виде, с помощью штыкования удаляется воздух. Шаблон разогревается с помощью газовых горелок до 380 °С с 2-ч выдержкой при этой температуре и затем удаляется, после чего ковш готов к работе. Известно, что наиболее изнашиваемым местом в промежуточных ковшах является шлаковая зона, поэтому при мокром способе торкретирования для увеличения серийности разливки эта зона выполняется с бо-

лее толстым слоем, чем стены и дно. При использовании шаблона нет возможности увеличить толщину футеровки шлаковой зоны, поэтому один из способов увеличения ее стойкости — применение более стойкой массы.

Специалистами Группы «Магнезит» проведены работы по исследованию тигельным методом образцов разных составов массы на устойчивость к пропитке различных шлаков. Оптимальные составы масс, в том числе с использованием плотноспеченного периклазо-

вого клинкера собственного производства, испытаны в условиях металлургического предприятия. Износ массы в шлаковой зоне в среднем за плавку составил 2,5 мм.

Известно, что шаблон может разогреваться при помощи интегрированного в него устройства; при этом сушка производится при 300–350 °С в течение 20–30 мин. Промежуточный ковш может подаваться под разливку в холодном состоянии, однако в этом случае выпускные устройства отдельно подлежат разогреву.

#### ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

#### РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ГОРЯЧИХ ГРУЗОВ В КОНТЕЙНЕРАХ

(✉)  
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉),  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

Транспортирование горячих или полуохлажденных материалов позволяет отделить узлы охлаждения от агрегата, оснастить их оборудованием для утилизации теплоты или сохранить энтальпию продукта до следующего передела. Для исключения из технологических схем передела охлаждения горячих сыпучих материалов, а также для экономии энергии на их нагрев предусмотрена тепловая защита контейнеров. Понятно, что чем больший тепловой потенциал у горячего материала требуется сохранять, тем больший эффект может быть достигнут. С этой точки зрения наилучшие перспективы для контейнерного трубопроводного транспорта имеет пирометаллургия. Например, для плавильных процессов желательно сохранить максимально возможный тепловой потенциал, аккумулируемый материалом на стадии подготовки (обжиг, агломерация). При производстве анодной массы целесообразно иметь кокс с температурой выше 350 °С. Процессы в растворах обычно ограничивают уровень температур подаваемого материала в пределах 150–200 °С.

При использовании для теплоизоляции контейнеров волокнистых плит из каолиновой ваты при многократной загрузке и разгрузке контейнеров наблюдаются разрушения теплоизоляции и попадание ее фрагментов в продукты последующего передела. Срок службы теплоизоляции невелик, что обуславливает необходимость иметь в обороте значительное число контейнеров. Для предохранения от механического разрушения теплоизоляционную плиту укрывают листом (отбойным щитом) из жаропрочной стали. Исследования показали, что для работы при 287 °С контейнер можно изготавливать из обычной углеродистой стали.

Разгрузка контейнеров происходит при безостановочном движении путем поворота контейнеров из транспортного положения в состояние разгрузки и возвращения в транспортное положение относительно их оси. В известном способе разгрузка контейнеров вокруг осевой линии с непрерывным их движением осуществляется путем копирования винтообразного копира опорным колесом контейнера. Винтообразная направляющая может быть выполнена в стенке трубопровода или на самом контейнере. Проблема заключается в том, что механическое взаимодействие упорного устройства контейнеров для их разворота вокруг оси с винтообразным копиром на транспортном трубопроводе усложняет конструктивное исполнение самих контейнеров, не дает возможности уменьшить длину участка разгрузки и возврата контейнеров в исходное транспортное положение, снижает надежность работы всего трубопроводного транспорта. Трение при взаимодействии упорного устройства контейнеров с винтообразным копиром на транспортном трубопроводе требует значительных энергозатрат.

В предлагаемой установке винтообразные копиры снабжены аэродинамическими гребнями, которые смонтированы на контейнерах. При этом для переворота контейнеров до разгрузочного состояния на участке разгрузки установлено сопло подачи сжатого воздуха, направленное перпендикулярно аэродинамическим гребням. Технический результат разработки — увеличение надежности работы разгрузочного участка трубопроводного транспорта, уменьшение скорости разгрузки контейнеров и энергозатрат при развороте загруженных контейнеров по винтовой линии вокруг оси транспортного трубопровода.

ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: davidovtrans@mail.ru

## БУСТЕРНОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ И ПОДЪЕМА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. Т. Н. С. Я. Давыдов<sup>1</sup> (✉), Д. Т. Н. В. Н. Макаров<sup>1</sup>, Д. Х. Н. Р. А. Апакашев<sup>1</sup>,  
К. Т. Н. Н. В. Макаров<sup>1</sup>, Д. Т. Н. Г. Г. Кожушко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

В литейном цехе Альметьевского насосного завода (г. Альметьевск, Татарстан) в системе пневмотранспорта литейных песков используются бустерные устройства конструкции предприятия «Кристалл-полус» (г. Набережные Челны, Татарстан), установленные по длине транспортного трубопровода. При преимущественном пропускании по нижней внутренней части транспортного трубопровода дополнительного количества сжатого газа экономится его расход и увеличивается дальность транспортирования материала без соприкосновения со стенками трубы. Регулирование поперечного сечения щелевого отверстия, через которое подается дополнительный сжатый газ, позволяет организовать работу системы пневмотранспорта с пониженными затратами сжатого газа. Реализация такого подхода при транспортировании насыпных грузов позволит снижать энергозатраты пневмотранспорта за счет уменьшения расхода воздуха и повышения концентрации груза с понижением его скорости.

В настоящей работе предлагается усовершенствовать использование бустерного устройства для возможности наладки подъемного устройства. Это позволит повысить устойчивость режима и производительность работы, а также сократить энергозатраты.

Суть предложения заключается в создании сплошного кольцевого силового потока в вертикальных транспортных потоках сыпучих и жидких сред. Сплошной кольцевой силовой поток способен обеспечить транспортирование как сыпучих материалов (песок, гравий, щебень и др.), так и жидких сред с крупными включениями. Транспортирующая среда приобретает вращательное и поступательное движение. При этом создается «искусственный вихрь». Этот процесс достигается за счет расположения каналов для подачи дополнительного сжатого воздуха в смесительную ка-

меру под углом  $\beta = 60 \div 70$  град, по меньшей мере, в два кольцевых ряда, расположенных один за другим. Это обеспечивает наилучшие условия формирования «искусственного вихря» и устраняет образование локальных завихрений в потоке двухфазной среды. Одновременно образуется зона высокого давления вдоль продольной оси смесительной камеры и обеспечивается более рациональное использование площади его поперечного сечения.

Снижение плотности среды и, как результат, возникновение гидростатической силы, перемещающей пульпу в классическом эрлифте, происходит исключительно за счет смешивания пульпы с воздухом, обладающим малой плотностью. При этом потенциальная энергия воздуха полностью диссипирует в процессе смешивания с пульпой. Применение осе-тангенциально-бустерных устройств, оптимально распределенных по высоте пульпопровода выше смесителя, позволяет не только дополнительно увеличить гидростатическое давление, но и сформировать гидродинамические поверхностные объемные силы для повышения энергоэффективности подъема пульпы при турбовихревом подъеме. Рациональное распределение воздуха, подаваемого в бустерное устройство, позволяет существенно повысить производительность и высоту подъема транспортируемого материала. При фиксированном расходе воздуха увеличение его скорости на выходе из бустерного устройства, например, в 3 раза обеспечивает повышение его гидравлического КПД на 12 %, высоту подъема на 20 %, производительность не менее чем на 10 %.

Предлагаемое устройство может быть использовано для перекачки шлама из буровых скважин, для перемещения абразивных материалов с увеличением пропускной способности и сокращением расхода сжатого воздуха.

ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: v.b.ponomarev@urfu.ru

## РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО ВОЗДУШНОГО СЕПАРАТОРА ДЛЯ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА

© А. В. Катаев<sup>1</sup>, К. Т. Н. В. Б. Пономарев<sup>1</sup> (✉), И. В. Постовой<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», кафедра оборудования и автоматизации силикатных производств, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Химинжиниринг», Екатеринбург, Россия

Эколого-экономические задачи комплексной переработки минерального сырья и отходов производства обуславливают актуальность переработки шлаков металлургической промышленности. Так как спрос ванадия на мировом рынке постоянно возрастает, шлаки металлургического производства, полученные от переработки уральских титаномагнетитов, широко используют для получения триоксида и пентаоксида

ванадия. Необходимым условием эффективной переработки таких шлаков является требование к фракционному составу. Традиционно в технологическую линию включают операции измельчения продукта до крупности менее 0,2 мм и магнитную сепарацию по дисперсному железу.

По заказу предприятия «Компания «Мария-Трейд» в лаборатории Уральского федерального университета

исследовали молотый ванадиевый шлак после шаровой мельницы, работающей в замкнутом с проходным сепаратором цикле. Производительность линии по исходному сырью составляла 6 т/ч. Фракционный состав молотого шлака приведен ниже:

|                |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Сито, мкм..... | 500 | 400 | 315 | 200 | 160 | 100 | 80  | 63  | 40   | –    |
| Частные        |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |
| остатки, %.... | 1,7 | 2,7 | 2,9 | 2,4 | 2,3 | 6,4 | 5,1 | 7,9 | 12,9 | 55,7 |

Как показал гранулометрический анализ, исходный материал оказался переизмельченным; средний размер частиц составлял около 33 мкм. Однако кривая распределения имела длинный «хвост» крупных частиц и содержание фракции крупнее 200 мкм составляло 9,2 %, что объясняется присутствием трудноизмельчаемых металлизированных частиц.

Проведенные лабораторные эксперименты показали возможность применения в качестве проходного классификатора для шаровой мельницы центробежного классификатора, разработанного на кафедре оборудования и автоматизации силикатных произ-

водств Уральского федерального университета. Так, при скорости потока на полное сечение лабораторного аппарата 2,11 м/с, содержание фракции крупнее 200 мкм в готовом продукте составило менее 1 % при выходе продукта около 86 %. Расчетная кратность циркуляции материала при работе с мельницей равна 0,176, на основании чего максимальная производительность промышленной установки должна составлять не более 5 т/ч. Согласно техническому заданию были проведено математическое моделирование и конструкторская проработка сепаратора. По рабочим чертежам изготовлен промышленный аппарат, который был встроен в существующую технологическую линию на предприятии «Компания «Мария-Трейд». Как показали промышленные испытания, сепаратор успешно выполняет поставленную задачу. На выходе из технологической линии получается молотый и обезжелезненный ванадиевый шлак, содержащий менее 2 % частиц размером более 200 мкм. Продукт является готовым сырьем для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ШАМОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ЖАРСТОЙКОГО ФОСФАТНОГО ГАЗОБЕТОНА

(✉)

E-mail: uralniist@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Абызов** (✉), **Н. Е. Посаднова**

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

Номенклатура применяемых в настоящее время высокотемпературных теплоизоляционных материалов сравнительно невелика — обожженные штучные огнеупорные изделия (шамотные ультралегковесные и пенокорунд) и материалы на основе огнеупорных волокон. Производство таких материалов энергоемко, нет возможности из них изготавливать крупно-размерные и сложнофасонные изделия, после обжига изделия требуют калибровки (шлифовки). Более эффективны ячеистые жаростойкие бетоны, особенно газобетон на основе алюмофосфатного связующего и его разновидности, позволяющие изготавливать изделия, не требующие сушки и обжига. Температура применения данного материала, в зависимости от вида заполнителя составляет 1400–1600 °С. Снизить стоимость фосфатного газобетона, улучшить прочностные характеристики можно введением в его состав добавки отходов шамотного производства — пыли с электрофильтров.

В качестве наполнителей использовали шамотный порошок фракции мельче 1 мм, нормальный электрокорунд с размерами зерен менее 0,2 мм, отходы шамотного производства — пыль с фильтров производства шамота с содержанием  $Al_2O_3$  не менее 32 %. Удельная поверхность отходов превышает 3000 см<sup>2</sup>/г, отходы дисперсны. Отходы слабо обожже-

ны и по составу сложены смесью продуктов обжига и дегидратации огнеупорной глины, что обеспечивает им высокую химическую активность по отношению к фосфатному затворителю. На основе шамотных отходов и ортофосфорной кислоты были получены алюмосиликофосфатные связки со степенью замещения 0,5 и 1. Средняя плотность связующего 1,48–1,52 г/см<sup>3</sup>. В качестве газообразователя была использована алюминиевая пудра ПАП-2. Огнеупорность вяжущей композиции на основе разработанного связующего и корунда не ниже 1750 °С.

Введение добавки отходов шамотного производства позволило повысить предел прочности шамотного газобетона до 2,2–3,5 МПа при его средней плотности 600–800 кг/м<sup>3</sup>, корундового — до 2 МПа при средней плотности 600 кг/м<sup>3</sup>. Термостойкость газобетона при плотности 600 кг/м<sup>3</sup> не менее 10 воздушных теплосмен от 800 °С (ГОСТ 20910). Температура применения разработанного жаростойкого газобетона 1400–1500 °С в зависимости от средней плотности и вида заполнителя. Таким образом, газобетон на алюмосиликофосфатном связующем не уступает по температуре применения газобетону на алюмофосфатном.

В настоящее время продолжается изучение жаростойких свойств фосфатного газобетона; они готовятся к апробации в промышленности.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ЖАРОСТОЙКИЙ ВЕРМИКУЛИТОБЕТОН НА ГЛИНОЗЕМИСТОМ ВЯЖУЩЕМ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ШЛАКОМ ФЕРРОТИТАНА**(✉)  
E-mail: uralniist@mail.ru© К. т. н. **В. А. Абызов** (✉), **С. Н. Черногорлов**  
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

Для теплоизоляции в области температур до 1100–1200 °С достаточно широко применяют жаростойкие бетоны на легких заполнителях, особенно на заполнителе из вспученного вермикулита. В качестве вяжущего используют портландцемент, жидкое стекло, глиноземистый цемент (ГЦ); бетоны на ГЦ отличаются наиболее интенсивным твердением. Для снижения себестоимости, расширения номенклатуры сырьевых компонентов в данной работе применялся ГЦ, модифицированный шлаком ферротитана. Исходными материалами служили глиноземистый цемент ГЦ-35 50 по ГОСТ 969–2019 Пашийского цементно-металлургического завода и шлак ферротитана (продукт ППГ-65 Ключевской обогатительной фабрики). По минеральному составу шлак сложен огнеупорными фазами  $CA_6$ ,  $CA_2$ , шпинелью и перовскитом. Вяжущее получали совместным помолом ГЦ-35 50 и добавки шлака ферротитана. Удельная поверхность модифицированного вяжущего 4200–4700  $cm^2/g$ , сроки схватывания удовлетворяют требованиям ГОСТ 969–2019, предел прочности при сжатии в возрасте 3 сут не менее 50 МПа. Для регу-

лирования сроков схватывания, повышения прочностных показателей в вяжущее помимо шлака вводили добавки солей щелочных металлов и суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов (ПСЕ).

На основе заполнителя из вспученного вермикулита Потанинского месторождения фракций мельче 2 и мельче 5 мм (производитель — предприятие «УралВермикулит») был получен быстротвердеющий легкий бетон со средней плотностью после сушки 450–600  $kg/m^3$ . Предел прочности при сжатии бетона в возрасте 3 сут 0,5–1,5 МПа. Введение добавок-модификаторов позволило через 24 ч твердения в нормальных условиях получить бетон с пределом прочности при сжатии не менее 80 % прочности бетона после 3-сут твердения. Предельная температура службы бетона не ниже 1100 °С, термостойкость (по ГОСТ 20910–2019) не менее 5 воздушных теплосмен от 800 °С.

В настоящее время в ЮУрГУ (НИУ) проводятся исследования по повышению качества легкого бетона, в НПП «Уралбоксит» (г. Челябинск) выпущена опытно-промышленная партия разработанных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ**(✉)  
E-mail: mora1997@mail.ru© **М. С. Антипов** (✉), **А. Д. Прокопец**, д. ф.-м. н. **П. А. Столин**, д. т. н. **П. М. Бажин**  
ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова Российской академии наук» (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Основная проблема эксплуатации шиберных затворов заключается в небольшом сроке службы огнеупорных плит. При непрерывной разливке стали огнеупорные плиты испытывают экстремальные термические и механические нагрузки и часто выходят из строя, что сопровождается потерями разливаемой стали и остановкой технологического процесса для замены плиты. Это существенно удорожает производство.

Работа посвящена разработке нового металлокерамического материала на основе карбида титана с комплексной связкой из нихрома (ПХ20Н80), полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего высокотемпературного деформирования в условиях СВС-экструзии. В качестве исходных компонентов использовали порошки титана (56 мас. %), сажи (14 мас. %) и нихрома (30 мас. %). Исходные порошки предварительно перемешивали, прессовали в цилиндрическую заготовку диаметром 28 и высотой 40 мм, массой 78 г. Заготовку устанавливали в пресс-форму, вольфрамовой спиралью инициировали волну горения. Далее проходил СВС и после заданного времени задержки (2–5 с) проводилась экструзия материала через формирующую матрицу диаметрами 2–4 мм.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в зависимости от диаметра полученного стержня фазовый состав и параметры кристаллических решеток не изменяются. В материале содержатся 5 фаз:  $TiC$ ,  $Cr_{0,2}Ti_{0,8}C$ ,  $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$ ,  $Ni$  и  $Cr_3C_2$ ; округлые зерна карбида титана расположены в матрице из нихрома ( $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$ ) и никеля. Средний размер зерен карбида титана 3,8 мкм. В объеме материала наблюдаются области с упрочняющими фазами карбида хрома и твердого раствора хрома в карбиде титана. Присутствие в материале комплексной матрицы позволяет повысить его жаропрочность и пластичность. Физико-механические свойства полученных металлокерамических материалов находятся на уровне свойств вольфрамовых и безвольфрамовых твердых сплавов. При этом следует отметить, что предел прочности при изгибе материалов зависит от их пористости и составляет от 1080 (при пористости 1,5 %) до 1800 МПа (при пористости < 0,5 %). Поскольку пористость и, как следствие, физико-механические свойства материала, регулируются технологическими параметрами СВС-экструзии, в результате изменения этих параметров можно получать материал с заданной структурой и набором свойств.

Полученный металлокерамический материал предполагается использовать в дальнейшем в качестве электрода для нанесения защитного покрытия методами электроискрового легирования или электродуговой наплавки на поверхность шибера затвора. Как установлено авторами ранее, улучшенные физико-механические характеристики электродного мате-

риала позволяют увеличить в разы износостойкость обрабатываемой детали при ее службе в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

\*\*\*

*Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук № МД-2909.2021.4.*

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ЖАРСТОЙКОГО ШАМОТНОГО БЕТОНА ПРИ ЕГО РЕЗКОМ НАГРЕВЕ И ОХЛАЖДЕНИИ

(✉)  
E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt

© Д. т. н. В. Антонович<sup>1</sup>, П. Зданявичюс<sup>1</sup>, д. т. н. Р. Стонис<sup>1</sup> (✉), д. т. н. Э. Спудулис<sup>1</sup>, д. т. н. А. Корякин<sup>2</sup>, д. т. н. Г. Шахменко<sup>2</sup>, д. т. н. А. Татарinov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, Литва

<sup>2</sup> Институт материалов и конструкций, Рижский технический университет, Рига, Латвия

Резкие колебания температуры приводят к термическим напряжениям в огнеупорном материале и, как следствие, к образованию микро- и макротрещин, а также к ухудшению его механических характеристик. В данной работе после воздействия термических ударов исследовали деструкцию жаростойкого шамотного бетона различного класса: низкоцементного и среднецементного с добавкой кварцевого песка (для увеличения щелочной стойкости) и с добавкой металлической фибры (для умень-

шения трещинообразования). Использовали два метода определения термостойкости бетона, в которых деструкцию материала оценивали с помощью ультразвука: методом «водоохлаждаемой плиты» и методом одностороннего нагрева-охлаждения. Исследования, проведенные с помощью метода одностороннего нагрева-охлаждения, выявили образование макротрещин в образцах низкоцементного бетона. Этот метод оказался также более чувствительным при оценке деструкции бетона.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВАРЦЕВОГО ОГНЕУПОРА С АЛЮМИНИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

(✉)  
E-mail: parknedra@yandex.ru

© Д. х. н. Р. А. Апакашев (✉), д. т. н. С. Я. Давыдов, д. т. н. М. Л. Хазин, д. т. н. С. Н. Красиков  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», кафедра химии, Екатеринбург, Россия

Для плавки цветных металлов и сплавов на их основе используют тигли из различных материалов. Для повышения стойкости внутреннюю поверхность тиглей часто покрывают огнеупорными обмазками, в состав которых входит кварцевый песок. При этом остается неучтенным возможное взаимодействие металлического расплава с компонентами защитной обмазки. Так, термодинамический анализ системы Al-SiO<sub>2</sub> свидетельствует о протекании реакции восстановления кремния из его оксида расплавленным алюминием. Практическая реализация такого взаимодействия используется для получения алюминиево-кремниевых сплавов за счет растворения в алюминии кремния, восстановленного из кремнезема.

В настоящей работе исследовали контактное взаимодействие расплавленного алюминия марки А0, алюминиевого сплава АМг6 и литейной бронзы БрА9ЖЗЛ с диоксидом кремния. Плавление алюминия и его сплавов проводили в алундовом тигле при температуре на 50–70 К выше их температуры плавления. При нагревании сплава АМг6 создавали восстановительную среду, помещая рабочий тигель с металлическим расплавом в закрывающийся крышкой внешний защитный тигель с угольной засыпкой. При проведении экспериментов контакт исследуемых металлических расплавов с диоксидом кремния обеспечивали, погружая в расплав

нагретую до температуры расплава цилиндрическую трубку из кварцевого стекла. Длина трубки превышала высоту уровня расплава в тигле. Площадь контакта металлического расплава с кварцевой поверхностью не менее 40 см<sup>2</sup> с учетом внутренней и внешней поверхности трубки, длительность контакта до 1,5 мин. После выдержки кварцевой трубки в расплаве тигель охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Для проведения дальнейших исследований из средней части полученных металлических слитков вырезали цилиндрические образцы высотой 15 и диаметром 20 мм.

Структуру и химический состав полученных образцов алюминия и его сплавов регистрировали с помощью растрового электронного микроскопа, интегрированного с микрорентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором, а также с помощью атомной силовой микроскопии. Установлено, что высокотемпературный контакт расплавов с поверхностью кварцевой трубки сопровождается восстановлением кремния из соответствующего оксида. По данным электронной микроскопии, наибольший линейный размер образующихся в металлическом расплаве частиц кремния до 3 мкм. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выявлено, что микрочастицы кремния содержат матричный металл. Согласно результатам микро-

скопического анализа содержание кремния в частице составляет 97–98 %. При этом содержание растворенного кремния, например, в исследованном алюминии отмечено на уровне 1,82 %. Массовая доля кремния в исходном алюминии марки А0 не более 0,95 %. Превышение этой величины свидетельствует о протекании процесса растворения гетерогенных частиц кремния, образующихся в расплавленном металле при восстановлении из диоксида кремния. Присутствие этих частиц в объемной структуре металлического материала свидетельствует об образовании дисперсно-армированного металломатричного композиционного материала. По результатам рентгеновского микроанализа, массовая доля этих частиц в композиционном материале может достигать 30 %.

Полученные результаты экспериментальных исследований были сопоставлены с теоретическим анализом термодинамических параметров высокотемпературных физико-химических процессов в изученных системах цветной металл / сплав – диоксид кремния. Термодинамическое моделирование процессов проводили с помощью программного обеспечения для термодинамических расчетов HSC Chemistry. По результатам анализа, отмечена корреляция результатов экспериментальных исследований и термодинамических расчетов.

\*\*\*

*Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания.*

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ В КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

(✉)  
E-mail: beilinan@mail.ru

© Д. т. н. **Н. Ю. Бейлина** (✉), **А. В. Петров**, **Н. С. Стариченко**

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

Наполнителем для большинства углеродных композиционных материалов являются коксы, получаемые из нефтяных, каменноугольных и сланцевых смол, а также природные графиты и сажи. Стойкость углеродных материалов (анодов и катодов алюминиевых электролизеров, искусственных конструкционных графитов, графитированных электродов электросталеплавильных печей) в разных средах выше 1500 °С, а также их плотность и термостойкость определяются взаимодействием коксов разной с природы пеками в высоконаполненных коксопексовых композициях с содержанием наполнителя 60–75 мас. %. Установлено, что коксы с лучшей смачиваемостью поверхности пеком обладают большей адсорбционной способностью и лучше спекаются с пеком при его карбонизации.

Спекание в объеме коксопексовой композиции осуществляется в области карбонизации связующего в интервале 400–1200 °С и зависит от природы наполнителя, его удельной поверхности, смачиваемости его пеком-связующим и характера реакций взаимодействия компонентов связующего с поверхностью наполнителя. Авторами было показано, что при развитой удельной поверхности наполнителя взаимодействие пека с порошками, частицами и пористой основой кокса носит молекулярно-ситовой характер. Молекулы пека разных размеров и конфигураций, различающиеся полярностью, по-разному сорбируются пористой поверхностью наполнителя. Часть низкомолекулярных соединений пека необратимо сорбируется в порах наполнителя и при карбонизации образует не только летучие продукты разложения, но и коксовый остаток. Фракции пека с молекулярной массой выше 380 а. е. м. необратимо сорбируются в порах и на поверхности кокса. Плотность и прочность кокса из связующего зависит от группового состава пека и его перераспределения

на поверхности и в порах кокса. При этом реакции отдельных компонентов и фракций пека на поверхности кокса-наполнителя следует считать топохимическими. Чем более развита поверхность кокса при его предварительном тонком помоле, тем более полно протекают реакции разложения-поликонденсации связующего, способствуя выделению повышенного количества летучих продуктов (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>), увеличению усадки из композиции, ее уплотнению и упрочнению.

На характер выделения продуктов разложения связующего (их качественный и количественный составы) существенно влияет также температура обработки (прокаливания) исходного кокса-наполнителя. Для композиции пека с непрокаленным коксом характерно выделение большего количества водорода. Причем реакции дегидрирования начинаются при 500 °С и заканчиваются выше 1000 °С, а в композициях с прокаленным коксом водород выделяется в более узком интервале (600–850 °С). Общее количество выделившегося метана в композициях с непрокаленным коксом выше и максимумы газовой выделенности приходятся на область 500–750 °С. Из композиции с прокаленным коксом весь метан выделяется уже до 850 °С, а максимум скорости газовой выделенности наблюдается в области 720 °С.

Благодаря большей роли реакций конденсации, протекающих с выделением водорода в широком температурном интервале, углеродные материалы из непрокаленного кокса отличаются более высокими плотностью и прочностью, чем материалы на основе прокаленного кокса. В ряду материалов из анизотропного, рядового и изотропного кокса при одинаковой плотности прочность графитированного материала растет благодаря повышению спекаемости композиций и их высоким усадочным характеристикам.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ФОРСТЕРИТОВЫЙ БЕТОН ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ  
ОТХОДОВ КОВДОРСКОГО ГОКА**(✉)  
E-mail:  
belog\_oa@chemy.kolasc.net.ru© К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), **М. А. Саварина**, **Т. В. Шарай**ФГБУН «Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья  
имени И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

Основное направление в стратегии долгосрочного недропользования — получение материалов из минерально-сырьевых ресурсов техногенных скоплений. К числу факторов, увеличивающих затраты на разработку техногенных месторождений и определяющих отсутствие заинтересованности потенциальных инвесторов в их разработке, относятся: более низкое качество техногенного сырья по сравнению с природными месторождениями; сложность и высокая стоимость извлечения твердых компонентов, обусловленные физико-химическими свойствами сырья; невостребованность определенных видов сырья при наличии существенных объемов; экологические риски. В результате отходы добычи минерального сырья используются неэффективно.

Технология обогащения комплексных железных руд Ковдорского месторождения предусматривает последовательное выделение железорудного (магнетитового), апатитового и бадделитового концентратов. Отходы обогатительного производства представлены (мас. %): форстеритом (38–48), кальцитом (21–30), флогопитом (10–11) и неизвлеченной частью основных продуктов.

Цель исследования — разработка технологии бетона из форстеритового концентрата Ковдорского ГОКа на магнезиальном цементе. Состав шихты для брикета, мас. %: форстеритовый концентрат фракции мельче 0,2 мм 50, мельче 0,063 мм 15, бой магнезитовых изделий (< 0,2 мм) 35. Вяжущими компонентами для бетонов из форстеритового концентрата как сырого, так и брикетированно-

го служили каустический магнезит и химическая связка из гидратной соли соляной кислоты. На рентгенограммах образцов бетона присутствуют линии магнезиальных оксихлоридных соединений:  $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$  (на основе сырого форстеритового концентрата),  $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$  и  $Mg_2(OH)_3Cl(H_2O)_4$  (на основе брикета),  $Mg_3(OH)_5Cl(H_2O)_4$  и  $Mg_3(OH)_4Cl_2(H_2O)_4$  (при использовании совместного помола брикета и каустического магнезита), а также оксида магния.

Выявлены экспериментальные зависимости прочности форстеритового бетона от количества каустического магнезита и тонкой фракции наполнителя в шихте, плотности водного раствора гидратной соли. Отмечено, что с увеличением концентрации каустического магнезита в составе магнезиального цемента прочность бетона как из сырого форстеритового концентрата, так и из брикета возрастает. Повышение плотности водных растворов химической связки из гидратной соли соляной кислоты также позволяет увеличить этот показатель.

Прочность бетона из сырого форстеритового концентрата возрастает с увеличением количества тонкой фракции наполнителя (< 0,063 мм) только при использовании в шихте 35 мас. % каустического магнезита. Бетон из шихты, содержащей 20 мас. % брикета фракции мельче 0,063 мм, обладал пределом прочности при сжатии 50 МПа, тогда как при использовании смеси совместного помола каустического магнезита и брикета  $\sigma_{сж}$  возрос до 80 МПа. Рекомендуемая плотность водного раствора  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  1,259 г/см<sup>3</sup>.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ЛАЗЕРНАЯ РЕЗКА ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ  
ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**(✉)  
E-mail: belyaev-iv54@yandex.ru© Д. т. н. **И. В. Беляев**<sup>1</sup> (✉), **А. В. Киреев**<sup>1</sup>, **Н. И. Шалаев**<sup>1</sup>, к. т. н. **А. Б. Люхтер**<sup>2</sup>,  
**А. В. Жокин**<sup>2</sup>, **В. В. Рыков**<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых»,  
г. Владимир, Россия<sup>2</sup> Научно-образовательный центр внедрения лазерных технологий (НОЦ ВЛТ), г. Владимир, Россия

Исследовали возможность лазерной резки плазменно-напыленных огнеупорных изделий из оксида алюминия. Для отработки режимов резания использовали промышленный лазерный комплекс КС-5ВДМ1-3 «Навигатор» фирмы VNITER (Россия), оснащенный иттербиевым волоконным лазером ЛС-3 мощностью 3 кВт. Изделия до и после лазерной резки изучали методами оптической металлографии и количественного рентгенофазового анализа. Установлено, что сразу после завершения процесса плазменного напыления фазовый состав изделий представляет собой набор различных модификаций  $Al_2O_3$ . Последующий нагрев этих изделий приводит к серии полиморфных превращений, сопровождающихся изменениями объема и плотности. Процесс завершается, когда все полиморфные модификации  $Al_2O_3$  перейдут в единственную устойчивую фазу —

$\alpha-Al_2O_3$  (корунд). Показано, что лазерная резка плазменно-напыленных изделий из  $Al_2O_3$  возможна лишь тогда, когда процесс перехода всех его фазовых модификаций в корунд полностью завершен. В противном случае резкое изменение объема изделия, вызванное полиморфными превращениями, протекающими в условиях высокого градиента температуры при лазерной резке, приведет к разрушению изделия; оно просто ломается. Плазменно-напыленное огнеупорное изделие, материал которого полностью представляет собой  $\alpha-Al_2O_3$ , не боится высоких градиентов температур и легко поддается лазерной резке без разрушения. Режимы резания могут варьироваться в широких пределах. Технология резания освоена на базе Научно-образовательного центра внедрения лазерных технологий при Владимирском государственном университете.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
КАРБИДА ТАНТАЛА(✉)  
E-mail: 987ilya@gmail.com© И. М. Беляев<sup>1</sup> (✉), К. Х. Н. П. В. Истомин<sup>1</sup>, К. Х. Н. Е. И. Истомина<sup>1</sup>, К. Т. Н. А. С. Лысенков<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБУН «Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН», г. Сыктывкар, Россия<sup>2</sup> ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

Карбиды тугоплавких переходных металлов IVB–VB групп характеризуются высокими температурами плавления и поэтому представляют интерес в качестве материалов, применяемых для службы в условиях сверхвысоких температур. Тугоплавкость, износостойкость, высокие твердость и прочностные характеристики позволяют рассматривать эти карбиды в качестве материалов для применения в экстремальных и жестких условиях эксплуатации.

В данной работе получены образцы плотной керамики из химически модифицированных порошков карбида тантала. Процесс химической модификации заключался в высокотемпературном силицировании исходных порошков TaC в газовой атмосфере монооксида кремния SiO. Установлено, что продуктами такого сили-

цирования являются силициды Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TaSi<sub>2</sub>. Далее химическую модификацию проводили таким образом, чтобы в конечном продукте образовывалась только фаза TaSi<sub>2</sub> без присутствия Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Затем модифицированные порошки с разным содержанием силицидных фаз подвергали спеканию методом горячего прессования при 1700 °C и прикладываемом давлении 25 МПа в течение 1 ч. В ходе горячего прессования проанализирована динамика спекания и уплотнения порошков. Полученные образцы керамики испытывали на прочность, трещиностойкость и микротвердость.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-08-00131.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ  
МАХ-ФАЗ ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА(✉)  
E-mail: istomina-ei@yandex.ru© И. М. Беляев<sup>1</sup> (✉), К. Х. Н. П. В. Истомин<sup>1</sup>, К. Х. Н. Е. И. Истомина<sup>1</sup>, К. Т. Н. А. С. Лысенков<sup>2</sup>,  
А. В. Надуткин<sup>1</sup>, В. Э. Грасс<sup>1</sup><sup>1</sup> ФГБУН «Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН», г. Сыктывкар, Россия<sup>2</sup> ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

По комплексу свойств кремнийсодержащие МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> лучше других материалов подходят для работы в жестких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред и ударных механических и термических воздействий. Одним из перспективных подходов к синтезу этих соединений является недавно разработанный авторами метод карбосиликотермического восстановления оксида титана с использованием карбида кремния в качестве восстановителя. Важными аргументами в пользу этого подхода являются широкая доступность и низкая стоимость оксидного сырья по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза МАХ-фаз, что дает значительные конкурентные преимущества получаемым материалам. В настоящей работе в качестве исходного оксидного сырья для получения МАХ-фаз использован лейкоксеновый концентрат (Ярегское месторождение, Республика Коми), содержащий TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> в количестве 53 и 38 мас. %, соответственно. Следует ожидать, что уникальное субмикроструктурное строение лейкоксена, проявляющееся в ультратонком взаимном прорастании титан- и кремнийсодержащих минералов, способствует

синхронизации химических процессов, происходящих при высокотемпературной восстановительной переработке лейкоксенового сырья. Это позволяет обеспечить условия для роста наноламинатных кристаллических структур, образованных по типу МАХ-фаз, не реализуемые в простых механических смесях.

Синтез керамических композиций Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>–SiC проводили при 1600 °C в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в лабораторном реакторе секционного типа. Конструкция реактора позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (CO и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO, покидающий пределы реакционной зоны, путем его химического связывания с твердотельным поглотителем — активированным углем. Синтезированные композиции Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>–SiC спекали методом одноосевого горячего прессования при 1700 °C и давлении 40 МПа. Исследованы микроструктура и прочностные характеристики полученной керамики.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-48-110001 p\_a.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
E-mail: dina-brazhnik@ukr.net**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ И АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВКАХ**© К. т. н. **Д. А. Бражник** (✉), к. х. н. **Г. И. Гурина, М. В. Смирнова**  
Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова,  
кафедра химии и интегрированных технологий, г. Харьков, Украина

Развитие украинской промышленности в наше время диктует необходимость проведения импортозаметы и расширения производства качественных огнеупорных материалов и вяжущих. Для футеровки высокотемпературных агрегатов черной и цветной металлургии значительный интерес представляют разработка периклазоуглеродистых материалов, а также технологии их изготовления в виде неформованных огнеупорных материалов с высокими прочностью, огнеупорностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред. Это составляет основу для дальнейшего внедрения периклазоуглеродистых материалов в производство, их развития и, возможно, последующего изучения.

Проведенными термодинамическими исследованиями было установлено, что при введении в периклазоуглеродистые материалы органо-неорганических комплексов, которые включают алкоксид кремния и неорганические и/или органические соли никеля, с антиоксидантом (Al) образуется комплексный антиоксидант  $Al + SiC + Ni(NiO)$ , компоненты которого сосуществуют с периклазом и углеродом и могут использоваться для защиты периклазоуглеродистых огнеупоров от окисления. С точки зрения термодинамики, это объясняется тем, что в рассматриваемой четырехкомпонентной системе

оксидов никеля, магния, алюминия и кремния периклаз сосуществует со шпинелью и оксидом никеля до 1287 К, а выше 1287 К появляется также  $Ni_2S$ . С учетом значительного количества образующейся шпинели (которая, возможно, образуется в недостаточном количестве в процессе службы периклазоуглеродистого материала с комплексным антиоксидантом) предполагается, что будет наблюдаться качественное улучшение комплекса физико-механических свойств разрабатываемого периклазоуглеродистого материала, приводящее, в частности, к увеличению его стойкости к металлу и шлаку.

Авторы исследовали физико-механические свойства периклазоуглеродистых материалов на основе фенолоформальдегидной смолы с использованием никельобразующих активирующих добавок и установили положительное влияние органо-неорганических комплексов никеля при технологических переделах получения периклазоуглеродистых огнеупоров. Установлено, что наиболее плотными и прочными получаются образцы периклазоуглеродистых материалов, полученные на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы с помощью прекурсоров никеля. Предел прочности при сжатии таких материалов достигает 55 МПа, при этом их открытая пористость не ниже 8 %.

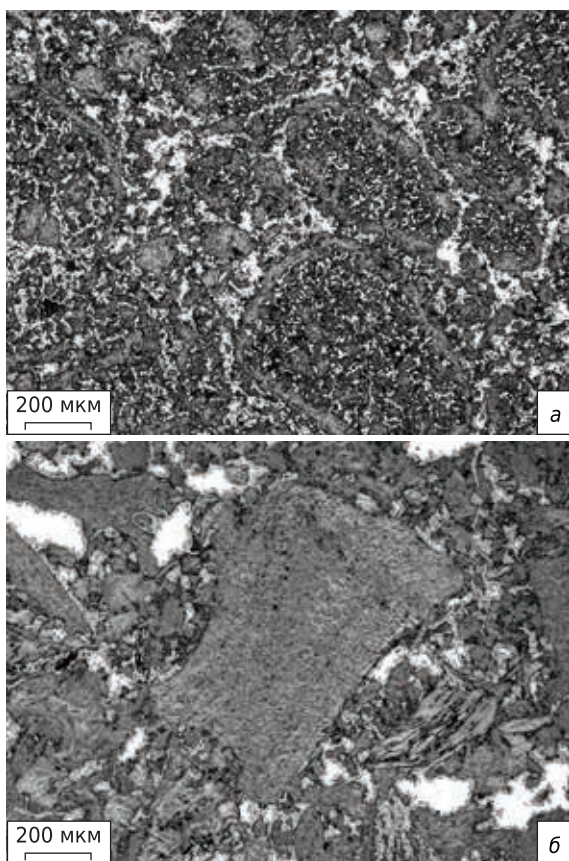
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
E-mail: i.bubnenkov@mail.ru**НОВЫЙ СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ КЛАССА СГМ  
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ**© **И. А. Бубненко** (✉), **Ю. И. Кошелев, В. В. Волков, Д. Б. Вербец, Е. Г. Чеблакова, В. И. Сапожников, Д. Ю. Сеницын**АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита  
«НИИГрафит», Москва, Россия

Одним из возможных применений силицированного графита с графитовым каркасом (СГМ – силицированный графит мягкий) являются защитные наконечники термодипа погружения. Более высокое содержание углерода в составе силицированного графита повышает его стойкость к теплосменам, а более низкое, наоборот, снижает. В то же время наибольший износ претерпевает участок поверхности наконечника на границе воздух–расплав вследствие окисления материала, в первую очередь его графитовой составляющей.

Ранее было установлено, что скорость износа наконечников из силицированного графита СГМ закономерно уменьшается с увеличением степени пропитки кремнием от 39 до 65,5 %, что практически означает рост содержания карбида кремния в материале. Кроме того, экспериментально показано, что износ наконечников термодипа погружения по диаметру при использова-

нии силицированного графита марки СГТ с карбидной матрицей (силицированный графит твердый), меньше, чем у СГМ. Таким образом, вероятно, что наиболее оптимальный химический состав силицированного графита для защитных наконечников должен включать достаточно высокое содержание графита, которое определяет термостойкость, и одновременно повышенное содержание карбида кремния (по сравнению с материалом СГМ). Это обеспечит уменьшению скорости окисления, а также снижение содержания остаточного кремния при условии наличия тонких капилляров в исходном графите. Остаточный кремний при использовании силицированного графита на контакте с расплавами как черных, так и цветных металлов способен взаимодействовать с образованием силицидов разного состава.

Было также установлено, что уменьшение среднего размера пор менее 1 мкм в исходном графите для



силицирования приводит к значительному снижению выхода годных деталей, а графит, имеющий порядка 66 % пор размерами менее 1 мкм, не пропитывается жидким кремнием. Все детали, изготовленные из этого графита, имели плотность меньше регламентированной (2,3 г/см<sup>3</sup>) и были забракованы при рентгеновском контроле по наличию непросилицированных участков. Таким образом, для эффективной пропитки кремнием и обеспечения качества и выхода годных силицированных деталей пористая структура мелкозернистого графита должна иметь равномерное распределение пор с преобладающими размерами 1–10 мкм и минимальное количество пор размерами менее 1 мкм.

Применение искусственного наполнителя с заданными характеристиками пористой структуры позволили создать материал с графитокарбидкремниевым каркасом, в котором равномерно распределены по объему карбид кремния и графит (см. рисунок, а). Для силицированного материала из среднезернистого графита (СЗГ) на основе пекового кокса АО «Евраз НТМК» характерно присутствие практически не пропитанных кремнием графитовых зерен (см. рисунок, б). Это связано с низкой открытой пористостью этого материала и значительным количеством пор размерами менее 1 мкм.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования и опытно-промышленная отработка показали возможность создания силицированного графита класса СГМ с графитокарбидкремниевой матрицей для получения защитных наконечников термопар погружения.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

### СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ $Ti_2AlN$ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ИЗ СМЕСИ $Ti/AlN$

(✉)

E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

© К. т. н. **В. Г. Гилев** (✉), д. т. н. **С. А. Оглезнева**, к. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **А. А. Сметкин**  
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,  
г. Пермь, Россия

Для синтеза МАХ-фазы  $Ti_2AlN$  применяют разные методы. В настоящей работе в качестве исходных материалов для синтеза  $Ti_2AlN$  использовали порошок титана ТПП-7 фракции мельче 325 мкм и два порошка AlN: AlN-1 (<58 мкм,  $d(4/3) = 11,46$  мкм,  $d_{50} = 8$  мкм) и AlN-2 (<69 мкм,  $d(4/3) = 20,7$  мкм,  $d_{50} = 17,2$  мкм). Порошки подвергали механоактивации (МА) и искровому плазменному спеканию (ИПС). Химический состав порошков AlN, определенный с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS, различался незначительно (табл. 1).

В порошке AlN-1 рентгенографически определяются примеси алюминия (~7 мас. %) и байерита  $Al(OH)_3$  (~7 мас. %), в порошке AlN-2 эти примеси (Al и его гидроксид) отсутствуют.

Степень гомогенизации смеси  $Ti/AlN$  в ходе МА оценивали по результатам рентгенофазового анализа. Соотношения AlN/Ti, определенные методом полнопрофильного анализа после 3-ч МА, для смесей  $Ti/AlN$ -1 и  $Ti/AlN$ -2 составляли соответственно 0,56 и 0,70; качество МА смеси с AlN-2 хуже. Однако применение более чистого порошка AlN-2 способствовало получению более плотных и термически стабильных материалов, о чем свидетельствуют данные о потере массы образцов ( $\Delta m$ ) в ходе ИПС, плотности ( $\rho$ ), открытой пористости ( $P_o$ ) и доли МАХ-фазы в составе (табл. 2).

Более чистый продукт с 97–98 мас. %  $Ti_2AlN$  получен при 1300 °С. При повышении температуры до 1350–1400 °С наблюдаются снижение доли  $Ti_2AlN$

Таблица 1

| Порошок | Массовая доля, % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         | Al               | Ti   | Fe   | Cr   | Mn   | Cu   | Ni   | Zn   | Mo   | Zr   | Rb   |
| AlN-1   | 99,31            | –    | 0,54 | 0,06 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | –    | –    | –    | –    |
| AlN-2   | 98,02            | 1,22 | 0,44 | 0,06 | 0,08 | 0,02 | –    | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |

Таблица 2

| T <sub>ИПС</sub> , °C | Образцы с порошком AlN-1 |                            |           |           |                          | Образцы с порошком AlN-2 |                            |           |           |                          |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------|-----------|-----------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------|-----------|--------------------------|
|                       | $\Delta m$ , %           | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $P_o$ , % | $HV_{50}$ | доля Ti <sub>2</sub> AlN | $\Delta m$ , %           | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $P_o$ , % | $HV_{50}$ | доля Ti <sub>2</sub> AlN |
| 900                   | 0                        | 3,29                       | 16,2      | –         | 18                       | 0                        | 3,45                       | –         | –         | 20                       |
| 1000                  | 0                        | 3,69                       | 10,7      | –         | 40                       | 0                        | 3,66                       | 12,4      | –         | 52                       |
| 1100                  | –1,1                     | 4,10                       | 2,4       | –         | 64                       | 0                        | 4,13                       | 1,07      | –         | 69                       |
| 1200                  | –4,1                     | 4,24                       | 1,9       | 6,8±1,1   | 89                       | –1                       | 4,27                       | 0,054     | 6,8±0,76  | 91                       |
| 1300                  | –5,6                     | 4,26                       | 1,9       | 6,7±0,65  | 90                       | –                        | 4,336                      | 0,005     | 4,7±0,28  | 97±1                     |
| 1350                  | –25,4                    | 4,30                       | 2,5       | –         | 88                       | –3                       | 4,358                      | 0,154     | –         | 92                       |
| 1400                  | –34,7                    | 4,36                       | 2,8       | –         | 75                       | –5,3                     | 4,33                       | 0,48      | –         | 89                       |

вследствие разложения Ti<sub>2</sub>AlN с образованием TiN, потери массы и появления пористости. Химический состав образцов на глубине 1 мм и на их поверхности при температурах ИПС и оптимальных (1200–1300 °C) различается. Параметры кристаллической решетки Ti<sub>2</sub>AlN (с AlN-2) после ИПС при 1300 °C на поверхности

до глубины 1 мм изменяются: а от 0,299 до 0,2987 нм, с от 1,361 до 1,363 нм.

\* \* \*

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-48-590547 p\_a.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: chemic@yandex.ru

### ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© Е. В. Голобурда, к. т. н. В. В. Козлов (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Футеровка сталеразливочных ковшей и кислородных конвертеров обеспечивает до 60 % всех затрат на огнеупоры в черной металлургии. При этом шлаковая коррозия является одной из основных причин вывода из эксплуатации на холодный ремонт футеровки сталеразливочных ковшей для замены ее рабочего слоя. Одним из современных и эффективных методов повышения ресурса рабочего слоя футеровки является торкретирование (шоткретирование) с применением огнеупорной массы высокоглиноземистого состава с разными добавками. При этом в последние годы расширяются производство и применение неформованных огнеупорных материалов, в том числе торкрет-масс и огнеупорных бетонов.

На кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) разработан программный комплекс для оценки равно-

весного фазового состава в субсолидусной области и температуры ликвидуса сталеплавильных шлаков и систем типа шлак–огнеупор в рамках многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Программный комплекс предназначен для количественной оценки взаимодействия металлургических шлаков с огнеупорными материалами футеровки сталеразливочных ковшей, для оценки температуры появления расплава в системах типа шлак–огнеупор, прогноза агрессивности шлаковых расплавов по отношению к огнеупору в заданном интервале температур. Кроме того, программный комплекс может быть использован при проектировании химического и фазового составов формованных и неформованных огнеупоров, а также ремонтных смесей для торкретирования (шоткретирования) рабочего слоя футеровки металлургических агрегатов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: husarusv@mail.ru

### РАЗРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ГЛИНОЗЕМИСТЫХ БЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

© С. В. Гусаров (✉), к. т. н. К. Б. Подболотов, Н. А. Хорт

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

В настоящее время почти все отрасли промышленности связаны с высокотемпературными процессами, требующими применения огнеупорных изделий. Крупногабаритные огнеупорные изделия сложной конфигурации формуют преимущественно методом вибролитья. Невысокое содержание цемента в составе смеси позволяет без ухудшения высокотемпературных свойств использовать разные огнеупорные заполнители. Наибольшее распространение получили алюмосиликатные огнеупоры на основе шамота.

В данной работе для получения огнеупорных материалов применяли следующие компоненты: шамот марки ША, огнеупорную глину марки ПГБ, глиноземистый цемент марки ГЦ-40, муллитосодержащие отходы машиностроительной отрасли в виде боя форм, предназначенных для литья жаропрочных сплавов. Бой измельчали в лабораторной мельнице до прохождения через сито с размером ячейки 0,315 мм. Для исследования были выбраны составы, содержащие 0–100 % алю-

мосиликатного шамота, 0–100 % муллитосодержащих отходов и 0–15 % цемента ГЦ-40 от массы сухой смеси. Кажущуюся плотность, водопоглощение и открытую пористость испытуемых образцов определяли по ГОСТ 2409–95, прочность образцов при сжатии — по ГОСТ 10180–2012.

При проведении экспериментальной работы установлены зависимости физико-химических характеристик материала от соотношения исходных компонентов. Установлено, что при увеличении содержания в смеси муллитосодержащих отходов до 30 % за счет более плотной упаковки частиц и армирования структуры повышаются плотность (до 2003 кг/м<sup>3</sup>) и прочность материала (до 57 МПа). Однако увеличение содержания в смеси мелкой фракции ведет к значительному изменению размеров и высокой усадке обожженных изделий. Изделия с малым содержанием цемента ГЦ-40 (до 10 %) имеют более высокую прочность после обжига, однако низкую прочность сырца.

Показано, что предел прочности при сжатии образцов, обожженных при 1100 и 1200 °С, составляет 12 и 18 МПа соответственно; повышение температуры до 1300 °С увеличивает прочность в 1,5–2,0 раза. Это

можно объяснить структурно-фазовыми изменениями, протекающими в процессе спекания. При 1300 °С происходит взаимодействие оксида кремния и аморфной составляющей в составе муллитосодержащих отходов с компонентами смеси с образованием первичного муллита. Этот процесс приводит к разрушению связки волокон муллита в структуре отходов и обеспечивает их подвижность, а образование первичного муллита приводит к зарастанию пор.

Для производства огнеупорных керамических материалов методом вибролитья можно рекомендовать состав смеси, включающий 70–90 % алюмосиликатного шамота, 10–30 % муллитосодержащих отходов, 10 % цемента ГЦ-40 от массы сухой смеси. Огнеупорный материал, полученный из смеси этого состава, обладает следующими свойствами: плотность 1900–2003 кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость 27–30 %, предел прочности при сжатии 37–57 МПа, водопоглощение 13–15,5 %, усадка 0–2,5 % при температуре обжига 1300 °С.

Разработанный состав можно применять для изготовления крупногабаритных огнеупорных изделий и изделий сложной конфигурации для футеровки, а также ремонта тепловых агрегатов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: pivinskii@mail.ru

#### ВКВС КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ СПЕЧЕННЫЙ ГЛИНОЗЕМ BSA 96–ВДКС

© П. В. Дякин, д. т. н. Ю. Е. Пивинский (✉)

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

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) композиционного состава в системе боксит–высокодисперсное кварцевое стекло (ВДКС) нашли широкое применение в производстве керамобетонов для черной металлургии. Улучшение эксплуатационных свойств керамобетонов этого класса возможно за счет уменьшения содержания в них стеклофазы и примесей, т. е. при использовании более чистого материала, например спеченного глинозема BSA 96. Предполагается, что корундомуллитовая матричная система на основе ВКВС композиционного состава в системе спеченный глинозем BSA 96–ВДКС в сочетании с корундовым заполнителем позволит получить керамобетоны с улучшенными термомеханическими свойствами. Следует отметить, что при получении ВКВС в процессе мокрого измельчения происходит «наработка» наночастиц, которые равномерно распределяются в объеме материала. Кроме того, полидисперсность частиц в сочетании с оптимальными реотехнологическими свойствами позволяет получать плотную упаковку частиц с низкой пористостью матричной системы.

В исследовании была поставлена задача — изучить возможность получения ВКВС композиционного состава с преимущественным содержанием (90–92 %) спеченного глинозема BSA 96 (96,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,2 % TiO<sub>2</sub>, 0,9 % SiO<sub>2</sub>, 0,23 % R<sub>2</sub>O, 0,13 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8–10 % ВДКС) по аналогии с известной технологией получения ВКВС в системе боксит–ВДКС. При этом применяли процесс совместного мокрого измельчения спеченного глинозема

BSA 96. Исходный зерновой состав спеченного глинозема BSA 96 характеризовался полидисперсностью, медианным размером частиц  $d_m$  0,08 мм, насыпной плотностью 2,45 г/см<sup>3</sup>. Второй компонент — ВДКС, вводимый в количестве 8 мас. %, характеризовался  $d_m$  3,0 мкм с преимущественным содержанием частиц размером менее 7 мкм.

Одностадийный процесс совместного мокрого измельчения проводили в промышленной шаровой мельнице (объем 3,5 м<sup>3</sup>) с высокоглиноземистой футеровкой и мелющими телами. Осуществляли контроль следующих параметров: pH, плотности, вязкости  $\eta$ , температуры, остатка на сите с размером ячейки 0,063 мм  $R_{0,063}$ . Для разжижения (дефлокуляции) вводили незначительное количество жидкого стекла плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>. Кинетику мокрого измельчения изучали изменением  $R_{0,063}$  от времени. Показатели  $R_{0,063}$  после 5, 10, 15, 20 и 25 ч измельчения составляли 20, 15, 10, 5 и 1,1 % соответственно. Среднее время получения ВКВС композиционного состава в системе спеченный глинозем BSA 96–ВДКС 25 ч. Следует отметить, что у полученных ранее ВКВС в системе электрокорунд–ВДКС среднее время измельчения составляло около 30 ч. На конечной стадии процесса получения ВКВС характеризовалась плотностью 2,77 г/см<sup>3</sup> (что соответствует  $C_v = 0,65$  или влажности 12,6 %),  $R_{0,063}$  1,1 % и  $\eta$  14 Е. Химический состав ВКВС состава BSA 96–ВДКС, %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 87,1, SiO<sub>2</sub> 8,3, TiO<sub>2</sub> 1,3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,22, R<sub>2</sub>O 0,4, MgO 1,55.

Изучены реологические свойства ВКВС, показан их тиксотропно-дилатантный характер поведения. Дилатметрическим методом исследовано влияние не-изотермического нагрева образца матричной системы на изменения линейных размеров, определены три интервала температур: теплового расширения I, спекания или усадки II, муллитизации и роста III. Изучено влияние температуры обжига (1000–1400 °С с выдержкой 5 ч) на усадку, рост, открытую пористость, кажущуюся плотность, предел прочности при изгибе

$\sigma_{изг}$  и сжатии  $\sigma_{сж}$ . Установлено, что максимальные значения как  $\sigma_{изг}$ , так и  $\sigma_{сж}$  (160 и 475 МПа) достигаются после температуры обжига 1200 °С. Фазовый состав после обжига при 1400 °С представлен в основном корундом и муллитом, незначительным количеством стеклофазы. ВКВС композиционного состава в системе спеченный глинозем BSA 96–ВДКС могут быть перспективны при производстве многих видов керамобетонных систем  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  и  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ .

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

(✉)

E-mail: nikbardin@mail.ru

© К. т. н. **К. Г. Земляной**<sup>1</sup>, **Д. Д. Коньков**<sup>2</sup>, **Л. Ф. Муфтеева**<sup>1</sup>, **Г. С. Гиренко**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **И. А. Павлова**<sup>1</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО НПП «Керамические системы», Екатеринбург, Россия

Целью исследовательской работы является разработка технологии производства кордиеритовых ячеистых катализаторов, которые применяют для очистки отработанных газов перед их выбросом в атмосферу в выхлопной системе автомобилей. В качестве сырьевых материалов предложено применять основные глины и обогащенные каолины, тальк, глинозем российских месторождений. Ячеистый катализатор представляет собой выполненную в форме сот керамическую подложку, вставленную в металлический корпус и защищенную теплоизоляционными материалами. Мелкие ячейки прибора имеют специальное покрытие — рабочий состав в виде сплавов платины, родия и палладия, драгоценных металлов. Сотовая конструкция катализатора увеличивает площадь соприкосновения токсичных газов с их

нейтрализующей поверхностью. Остатки вредных веществ мгновенно догорают и не попадают в атмосферу. Катализатор позволяет уменьшить вредные топливные выбросы, снизить эксплуатационные затраты и увеличить мощность. Такие катализаторы в настоящее время в России не производят. Поставки осуществляют из таких стран, как Китай, Германия и т. д. В связи с этим существует некоторая необходимость производства катализаторов в условиях РФ. Керамические катализаторы должны обладать высокой термостойкостью. Изготавливают их из кордиеритовых масс. В настоящий момент рассчитаны и разработаны составы масс для производства катализаторов на основе отечественного сырья, подобраны режимы обжига. Получен керамический материал с содержанием кордиерита 70 %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV-V ГРУПП

(✉)

E-mail: istomina-ei@yandex.ru

© К. х. н. **Е. И. Истомина** (✉), к. х. н. **П. В. Истомин**, к. т. н. **А. В. Надуткин**, к. г.-м. н. **В. Э. Грасс**,  
**И. М. Беляев**

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Потребность в материалах для жестких условий эксплуатации особенно заметно проявляется в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиационная и ракетная техника, энергетика, двигателестроение. Жесткие условия эксплуатации предполагают совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Материалы, способные длительно противостоять воздействию этих разрушающих факторов, должны удовлетворять целому комплексу требований, таких как высокие показатели прочности, трещиностойкости, усталостной прочности, термической стабильности и химической стойкости, сохраняющие свои значения в широком диапазоне температур и при термоциклировании. Круг

веществ-кандидатов, способных обеспечить достижение требуемого уровня эксплуатационных характеристик, весьма ограничен. В основном сюда входят тугоплавкие бескислородные соединения переходных металлов. Среди них особо следует отметить класс тройных соединений — МАХ-фазы, сложные карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где символ  $M$  в формуле металл группы IVB (Ti, Zr, Hf) или группы VB (V, Nb, Ta); символ  $A$  — элемент группы IIIA (Al, Ga, In, Tl) или группы IVA (Si, Ge, Sn, Pb); символ  $X$  соответствует атому углерода или азота.

Одним из перспективных подходов к синтезу этих соединений является недавно разработанный нами метод карбосиликотермического восстановления оксида

титана с использованием карбида кремния в качестве восстановителя. Использование SiC позволяет объединить карбо- и силикотермические процессы при восстановлении оксидов переходных металлов. Важный аргумент в пользу этого подхода — широкая доступность и низкая стоимость оксидов по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза МАХ-фаз.

В работе представлены результаты карбосиликотермического восстановления переходных металлов IV–V групп. Восстановление проводили при 1600 °С в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в лабораторном реакторе секционного

типа. Конструкция реактора позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (CO и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO, покидающий пределы реакционной зоны, путем его химического связывания с твердотельным поглотителем — активированным углем. Таким методом были получены образцы кремнийсодержащих МАХ-фаз разного состава, а также высокоэнтропийный карбид состава  $(\text{Ti}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Hf}_{0,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Ta}_{0,20})\text{C}$ .

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-48-110001 p\_a.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: gulya-ka11@yandex.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ И ЕГО УПРУГИЕ СВОЙСТВА

© К. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова** (✉), к. ф.-м. н. **Е. Г. Пашук**, **Ш. А. Халилов**

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», кафедра инженерной физики, Махачкала, Республика Дагестан, Россия

Карбидкремниевая керамика обладает высокими огнеупорностью и радиационной стойкостью и востребована там, где необходима достаточная прочность изделия при высоких температурах и устойчивость к радиации. Свойства керамики в значительной степени определяются составом разных наполнителей матрицы карбида кремния, межзеренной фазовой составляющей и пористостью. Все служебные свойства керамики, в том числе плотность и модули упругости, зависят от технологических параметров получения керамического материала. Задачи исследований — разработка технологии и получение керамики на основе SiC–AlN перспективным, но еще недостаточно отработанным методом искрового плазменного спекания и исследование упругих свойств образцов керамики.

Спекание смеси порошков состава SiC(75 %)–AlN(25 %) путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялось в цилиндрических пресс-формах внутренним диаметром 10 мм. Пресс-формы были изготовлены из изостатического графита И-3 с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для устранения реакции между порошком и материалом оснастки. Параметры спекания: температура спекания 1800, 1900 и 2000 °С, давление прессования 50 МПа, атмосфера — вакуум, длительность спекания при рабочей температуре 12 и 15 мин, выход на режим до температуры спекания 100 °С/мин. Спекание проводи-

ли при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени, охлаждение образцов происходило свободно в камере.

Полученные образцы шлифовали для достижения допустимых отклонений от цилиндрической формы и шероховатости поверхностей. Истинную плотность определяли на гелиевом пикнометре Accu Pyc 1340 компании Micromeritics, кажущуюся плотность измеряли методом гидростатического взвешивания. Модули упругости  $C_{11}$  и  $C_{44}$  (ЕМ) образцов измеряли при комнатной температуре методом резонансной ультразвуковой спектроскопии на модернизированной установке. ЕМ находили путем сведения измеренного спектра откликов {fex} образца на гармоническое воздействие к спектру собственных частот образца {ft}, рассчитанному по известной геометрии и его упругим свойствам. По известным соотношениям теории упругости вычисляли модули сдвига ( $G = C_{44}$ ), Юнга  $E$ , объемной сжимаемости  $B$  и коэффициент Пуассона  $\mu$ .

Установлено, что зависимость  $E$  и  $G$  от пористости  $P$  хорошо описывается экспоненциальной функцией  $EM = EM_0 \cdot \exp(-b \cdot P)$ , где  $EM_0$  — модуль упругости при нулевой пористости. Полученные значения  $EM_0$  для образцов состава SiC + 25 % AlN:  $G_0 = 153$  ГПа,  $E_0 = 367$  ГПа. Параметр пористости  $b$  для  $E$  и  $G$  примерно одинаков и равен 3,67 и 3,57 соответственно. Коэффициент Пуассона практически не зависит от пористости и равен 0,185. Обсуждается возможность оценки однородности образцов по результатам измерения модулей упругости.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШАМОТ НА ОСНОВЕ  
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА**(✉)  
E-mail: htko@yandex.ru

© Д. Т. Н. И. Д. Кашеев, А. А. Гетман, А. П. Обрубова, К. Т. Н. Е. П. Фарафонтон, К. Т. Н. И. А. Павлова (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», институт новых материалов и технологий, Екатеринбург, Россия

При дроблении плавленного корунда образуется высокодисперсный порошок с содержанием  $Al_2O_3$  93–95 % в виде некондиционного материала. Утилизацию этого порошка целесообразно осуществлять для получения высокоглиноземистого шамота с содержанием  $Al_2O_3$  более 62 %. Высокоглиноземистый наполнитель (шамот) получали по полусухой технологии с промежуточным формованием брикета из смеси корундового дисперсного порошка и обогащенного каолина. Зерновой состав дисперсного корундового порошка представлен частицами размерами менее 0,5 мм с преобладающим содержанием 50–55 % фракции 0,16–0,063 мм и 40–45 % мельче 0,063 мм. Шихтовый состав массы для получения высокоглиноземистого наполнителя (шамота) рассчитывали, исходя из конечного содержания  $Al_2O_3$

65, 75 и 85 мас. %. Из смеси дисперсного корундового порошка и каолина, увлажненной до 5–9 % раствором ЛСТ плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>, под давлением 10–20 МПа прессовали брикеты и обжигали их при 1700 °С. Обожженные брикеты имели прочность от 93 до 193 МПа при содержании  $Al_2O_3$  соответственно от 65 до 85 %, водопоглощение брикетов от 12 до 16 %.

Используемый обогащенный каолин с содержанием  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  соответственно 46–50 и 36–39 % (остальное примеси) не оказал спекающего действия на тонкодисперсный корунд. Для получения шамота водопоглощением менее 2 %, по всей вероятности, в состав шихты необходимо вводить компоненты, образующие жидкую фазу при указанной температуре обжига.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**НЕФОРМОВАННЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**(✉)  
E-mail: anna.glyzina94@gmail.com

© Д. Т. Н. И. Д. Кашеев, А. Э. Глызина (✉), Н. Д. Ивачева

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», институт новых материалов и технологий, Екатеринбург, Россия

За последние десятилетия одна из тенденций в технологии огнеупоров — рост производства и применения неформованных огнеупоров, таких, как набивные массы и смеси, мертели, покрытия, бетоны, торкрет-массы и др. Стремление снизить энергозатраты в производстве неизбежно связано с использованием теплоизоляционных материалов для футеровки тепловых агрегатов. Это направление получило развитие не только у металлургов, но и у производителей огнеупорных материалов.

Физико-химические и теплофизические свойства защитного покровного шлака в промежуточном агрегате должны быть нейтральны по отношению к разливаемому металлу и обеспечивать его защиту от вторичного окисления, минимизацию потерь тепла от зеркала металла, активное и длительное поглощение неметаллических включений разных размеров и происхождения, находящихся в ванне агрегата. При этом шлаковое покрытие не должно нарушать работу стопоров и должно быть инертным по отношению к рабочему слою футеровки ковша, а газовая среда над шлаком должна иметь минимальное количество вредных соединений.

Применение диатомита в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей является выгодным с технико-экономической точки зрения: запасы диатомита огромны и легкодоступны для добычи открытым способом, диатомит является хорошим природным теплоизолятором с нанопористой структурой. Однако диатомит имеет невысокую огнеупорность вследствие содержания в нем различных примесей. Путем корректирования со-

става и технологическими приемами можно добиться использования смесей на основе диатомита в качестве теплоизолирующего материала для утепления и защиты зеркала металла в ковше или в других тепловых агрегатах. Наиболее целесообразно с технико-экономических позиций использовать диатомит для изготовления теплоизолирующих смесей в производстве цветных металлов, в частности при разливе алюминия.

В данной работе использовали диатомит Ильинского месторождения (Свердловская обл.). По химическому составу этот материал имеет высокое содержание кремнезема (75,22 мас. %). По минеральному составу он представлен кварцем, монтмориллонитом, каолинитом и аморфной фазой. Аморфная часть представлена опаловой породой ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ). Эффективность применения полученного теплоизоляционного материала оценивали при плавке технического алюминия в кварцевом стакане и чугуном тигле.

Установлено, что:

– теплоизоляция поверхности расплава алюминия в кварцевом тигле диатомитовой засыпкой способствует увеличению длительности кристаллизации и сохранению температуры алюминия в тигле от 10–11 до 40 мин;

– теплопроводность чугуна тигля способствует высокой скорости охлаждения расплава металла. Охлаждение алюминия без засыпки от температуры плавления алюминия до 615 °С происходит примерно за 20 мин;

– сокращение скорости охлаждения металла положительно влияет не только на технико-экономические показатели процесса, но и на качество металла. Так, быстрое охлаждение расплава может привести к измене-

нию структуры металла, что может вызвать отклонение от заданных свойств. Кроме того, с применением диатомитовой теплоизоляционной смеси сокращаются затраты на повторный разогрев металла при его разливе.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ВЫСОКОПОРИСТЫЕ И УЛЬТРАПОРИСТЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВСПУЧИВАНИЯ

(✉)  
E-mail: chemic@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Козлов** (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Высокопористые огнеупорные материалы находят широкое применение в различных областях техники: в качестве высокотемпературной теплоизоляции в агрегатах цветной и черной металлургии, фильтров для высокотемпературных расплавов, фильтрующих элементов для очистки горячих газов, элементов конструкций для продувки расплавленных металлов инертными газами. Известны способы синтеза высокопористых керамических материалов с помощью выгорающих добавок, микропористых заполнителей природного или искусственного происхождения, полых микрогранул, а также методом подбора специального фракционного состава шихты или химического вспенивания предварительно подготовленного шликера.

В СПбГТИ (техническом университете) применяется технология синтеза высокопористых керамических материалов методом химического вспенивания и стабилизации (с последующим обжигом) керамического шликера, содержащего огнеупорный заполнитель, дисперсионную среду и комплексный органиче-

ский порообразователь. Разработанный комплексный органический порообразователь практически полностью выгорает в ходе высокотемпературного обжига и не загрязняет огнеупорный материал корундового, муллитокорундового, муллитового и муллитокремнеземистого составов. Предложенный комплексный органический порообразователь вводится в состав керамического шликера на водной основе, а вспучивание массы происходит в результате реакции газобразования при 100–120 °С. Этот процесс сопровождается увеличением объема шликера в 2,5–3,0 раза; при этом происходят стабилизация и затвердевание образовавшейся мелкопористой керамической массы. Окончательное упрочнение и придание финальных свойств материалу достигается при высокотемпературном обжиге (1250–1500 °С). В результате удается получить огнеупорный ультрапористый материал с пониженным содержанием примесей, открытой пористостью до 80 % и пределом прочности при изгибе до 5,0 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

(✉)  
E-mail: chemic@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Козлов** (✉), **А. В. Иванов**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

В условиях возросших требований к огнеупорным материалам ответственного назначения, предназначенным для эксплуатации в футеровке металлургических агрегатов, при стабильно повышающихся ценах на высококачественные огнеупорные материалы актуальными задачами являются снижение расхода огнеупоров на тонну выплавляемой стали и повышение ресурса футеровки.

На кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) разработан программный комплекс, предназначенный для оптимизации химического и фазового составов сталеплавильных шлаков в рамках многокомпонентных оксидных систем  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Программный комплекс может применяться для оценки равновесного фазового состава и температуры ликвидуса сталеплавильных

шлаков, для определения областей первичной кристаллизации и степени насыщения расплавов огнеупорными фазами ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Концентрация насыщения огнеупорной фазой шлакового расплава является ключевым параметром, определяющим агрессивность шлака по отношению к футеровке. Этот параметр зависит от химического состава и температуры шлакового расплава. Степень ненасыщенности расплава по  $\text{MgO}$  (как разница между концентрацией насыщения оксидом магния и его реальным содержанием) играет роль численного параметра агрессивности шлакового расплава по отношению к периклазоуглеродистой футеровке. Степень ненасыщенности расплава огнеупорной фазой подвергается моделированию (в том числе с помощью предложенного программного решения) и регулированию в рамках оптимизации шлакового режима металлургической

плавки для повышения ресурса футеровки и снижения доли огнеупоров в себестоимости металла.

В ходе экспериментальных исследований подтверждена корректность работы предлагаемого программного комплекса при прогнозировании равновес-

ного фазового состава огнеупорных и шлаковых систем. Возможно применение комплекса при расчете модификации или дошихтовки сталеплавильных металлургических шлаков для получения фаз, обладающих вяжущими свойствами.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: 55pen@mail.ru

## ВЫСОКОАЛЮМИНАТНЫЕ НИЗКОЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

© Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов<sup>1</sup>, д. т. н. Е. Н. Потапова<sup>1</sup> (✉), Е. А. Дмитриева<sup>1</sup>,  
к. т. н. И. Ю. Бурлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,  
кафедра химической технологии композиционных и вяжущих материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «Подольск-Цемент», г. Подольск, Россия

Одним из путей снижения материалоемкости продукции и экономии сырьевых ресурсов является вовлечение в производство вторичных материальных ресурсов — отходов, которые образуются как в сфере материального производства, так и в сфере потребления. Принцип переработки вторичных ресурсов сформулировал академик И. П. Бардин: «Отходы одних технологических переделов или производств должны служить сырьем для других». Интенсивный расход материальных и энергетических ресурсов обуславливает высокий уровень образования отходов в металлургической отрасли при производстве кокса и агломерата, выплавки чугуна и стали, производства проката. На предприятии «Тулачермет-Сталь» техногенным отходом является высокоалюминатный бетон сталеразливочных ковшей, отслуживший свой срок, который не перерабатывается и накапливается в хранилище. Исследования, проведенные совместно специалистами АО «Подольск-Цемент» и научными сотрудниками РХТУ им. Д. И. Менделеева, позволили на основе этого техногенного материала

разработать технологию высокоалюминатных низкоцементных огнеупорных бетонов. Результаты проведенных физико-химических анализов (РФА, ДТА, электронной микроскопии, петрографии) позволили установить фазовый состав и структуру техногенного материала, подобрать необходимые параметры его обработки и после сортировки, дробления, дозирования, обжига и измельчения получить высокоалюминатный цемент ВГЦ-II по ГОСТ 969–91. Подбор гранулометрического состава заполнителей и химических добавок, вводимых в готовую бетонную смесь, позволил получить ее стабильные реологические свойства и высокие прочностные показатели затвердевшего бетона. Предел прочности при сжатии бетона после термообработки при 110 °С и 24-ч выдержки более 60 МПа, а при 1500 °С и 3-ч выдержки — более 80 МПа; при этом линейная усадка составляла (0,4+0,1) %. Разработаны составы сухих бетонных смесей для проведения футеровочных работ на металлургических агрегатах: сталеразливочных ковшей, желобов розлива стали на прокатный стан.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: nikbardin@mail.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАЛЮМИНАТНЫХ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ООО «ТУЛАЧЕРМЕТ-СТАЛЬ»

© Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. Е. Н. Потапова<sup>1</sup>, Е. А. Дмитриева<sup>1</sup>,  
к. т. н. И. Ю. Бурлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,  
кафедра химической технологии композиционных и вяжущих материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «Подольск-Цемент», г. Подольск, Россия

Современные металлургические предприятия имеют высокие экологические стандарты технологических процессов. Но в процессе металлургического производства образуются техногенные отходы с различным химико-минеральным составом, которые требуется максимально вовлечь во вторичное использование. Полноценное решение вопроса вторичного использования техногенных отходов предприятия «Тулачермет-Сталь» — разработка наилучших доступных технологий для каждого вида отхода. В перечень техногенных отходов металлургического производства входит огнеупорный высокоалюминатный бетон сталеразливочных ковшей, отслуживший свой срок. На временном складе пред-

приятия происходит накопление отработанного бетона для его дальнейшей переработки.

Результаты исследований отработанного бетона выявили качественные показатели, которые обозначают направление его использования. По данным рентгенофазового анализа минеральный состав представлен двумя фазами —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 6:1, примесями в виде твердых растворов  $\text{Ca}_6$ , соединениями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , кварцем. Материал белого цвета, состоит из крупных кусков размерами до 300 мм с присутствием мелкой и пылевидной фракций с серыми и темными включениями металлургического шлака, а также редкими металлическими включениями.

Разработана технология получения огнеупорного высокоалюминатного низкоцементного бетона с использованием техногенного материала — отработанного бетона, который проходит стадии сортировки, дробления, дозирования, обжига, измельчения, смешения сухой бетонной смеси, упаковки. Производство включает высокотемпературный синтез высокоалюминатного цемента ВГЦ-II по ГОСТ 969–91 и корундового наполнителя заданного гранулометрического состава. Подобраны химические добавки в готовую сухую бетонную смесь для получения стабильных прочностных и реологических свойств бетонного раствора. Конечным продуктом является сухая бетонная смесь для

проведения футеровочных работ на металлургических агрегатах: сталеразливочных ковшах, желобах розлива стали. Параметры разработанного бетона ВНОБ-90 представлены ниже:

|                                                           |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| Содержание, %:                                            |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                      | ≥ 90,0 |
| CaO.....                                                  | ≤ 3,0  |
| σ <sub>сж</sub> , МПа, после термообработки (и выдержки): |        |
| 110 °C (24 ч).....                                        | ≥ 60,0 |
| 1500 °C (3 ч).....                                        | ≥ 80,0 |
| Линейная усадка, %:                                       |        |
| 110 °C (24 ч).....                                        | 0,3    |
| 1500 °C (3 ч).....                                        | 0,5    |

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

### СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ Bi<sub>5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15-6</sub>

(✉)

E-mail: natus@mail.ioffe.ru

© Н. А. Ломанова (✉)

ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе», лаборатория новых неорганических материалов, Санкт-Петербург, Россия

В системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> реализуются слоистые перовскитоподобные оксиды типа фаз Ауривиллиуса A<sub>m-1</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>m-3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3m+3</sub> (A — Bi, Ca) с различным числом слоев *m* в перовскитоподобном блоке. В гомологическом ряду A<sub>m-1</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>m-3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3m+3</sub> четырехслойное соединение Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub> (*m* = 4) обладает наиболее высокими температурами перитектического разложения (*T*<sub>dec</sub> = 1100 °C), фазового перехода II (точка Кюри, *T*<sub>C</sub> = 740 °C) и структурной устойчивостью. Материалы на основе Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub> перспективны как высокотемпературные мультиферроики. Твердые растворы Bi<sub>5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15-6</sub>, номинальный состав которых соответствовал *x* = 0,1÷0,9, синтезированы методом твердофазных химических реакций из простых оксидов висмута, кальция, железа и титана. Характеризация образцов выполнена методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного микроанализа,

мессбауэровской спектроскопии, комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) и дилатометрии. Определено, что при изоморфном замещении иона Bi<sup>3+</sup> ионом большего радиуса (*r*Bi<sup>3+</sup> (VIII) = 1,25 Å, *r*Ca<sup>2+</sup> (VIII) = 1,26 Å) материалы с наибольшим выходом целевого продукта получены при *x* ≤ 0,4. Ионы железа во всех образцах имеют состояние Fe<sup>3+</sup>. При *x* > 0,4 формирование однофазных материалов затруднено в связи с появлением в реакционной системе примесных фаз разных структурных типов. Установлено, что образование Bi<sub>5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15-6</sub> (*x* ≤ 0,4) начинается при температуре около 700 °C, соответствующей плавлению объемной фазы на основе оксида висмута. При 900 °C происходит формирование однофазных материалов. Результат ДСК/ТГ показал, что изоморфное замещение ионов висмута на кальций увеличивает значения *T*<sub>dec</sub> и *T*<sub>C</sub> фаз Ауривиллиуса на 20–30 °C, а ТКЛР снижается незначительно.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

### ВЫСОКООГНЕУПОРНАЯ ОСОБОПЛОТНАЯ КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ФОРМОВАНИЯ

(✉)

E-mail: ukmiio@kharkov.ukrtel.net

© К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. К. И. Кущенко (✉), К. Т. Н. Ю. А. Крахмаль,  
К. Т. Н. Ю. Е. Мишнева

АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»,  
г. Харьков, Украина

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики марки КОП. Изделия из корундовой керамики изготавливают различными методами формования: шликерным литьем, экструзией и термопластическим формованием. Значительное место среди методов формования занимает шликерное литье в гипсовые формы. В зависимости от толщины стенки и конфигурации изделия применяют два способа шликерного литья: сливной и наливной. Сливным способом отливают полые изделия в виде тиглей, чехлов, труб, кювет, лодочек и других с толщиной стенки 1–3 мм, наливным способом — изделия сложной конфигурации, изоляторы, стержни,

пластины, ступки и пестики, а также изделия с толщиной стенки 4 мм и более. Установлена целесообразность применения в технологии корундовой керамики методом шликерного литья водных глиноземистых шликеров с диспергирующей добавкой в комбинации с упрочняющей добавкой в оптимальных количествах для изготовления изделий сливным способом, а также только с диспергирующей добавкой в оптимальном количестве для изготовления изделий наливным способом.

Весьма распространенными методами формования изделий из корундовой керамики в виде стержней, бус, капиллярных трубок с одним или несколькими каналами являются также экструзия и термопластическое формо-

вание, сущность которых заключается в выдавливании массы через мундштук, определяющий форму и поперечный размер изделия, либо инъекция с использованием термопластичных масс. Достоинства методов экструзии и термопластического формования — высокая производительность, а также возможность получения полых изделий различных формы и длины. Показана целесообразность использования глиноземистых масс на временной технологической связке с заданной влажностью в технологии корундовой керамики, полученной методом экструзии, а также определены оптимальные

соотношения твердой фазы и временной технологической связки, температура и давление формования в технологии корундовой керамики, полученной методом термопластического формования.

В результате проведенных исследований усовершенствована и доработана технология получения высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики с высокими показателями свойств: массовой долей  $Al_2O_3$  не менее 99,5 %,  $Fe_2O_3$  не более 0,05 %,  $SiO_2$  не более 0,1 %,  $MgO$  не более 0,1 %, а также открытой пористостью 0.

### КОРУНДОХРОМОКСИДЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 60 % $Cr_2O_3$ , С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К РАСПЛАВАМ СТЕКЛА Е И БАЗАЛЬТА ДЛЯ ПЕЧЕЙ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: ukmiio@kharkov.ukrtel.net

© К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. П. А. Кущенко, Д. Т. Н. В. В. Примаченко, К. Т. Н. И. Г. Шулик, К. Т. Н. Ю. Е. Мишнев (✉), К. Т. Н. К. И. Кущенко, К. Т. Н. Ю. А. Крахмаль

АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

Высокоогнеупорные изделия, используемые для футеровки бассейна, фидера и верхнего строения стекловаренных печей производства стекловолокна из бесцелочного алюмоборосиликатного стекла Е и базальта, в процессе эксплуатации подвергаются длительному коррозионному и эрозионному воздействию компонентов шихты и агрессивных стекловых и базальтовых расплавов, паров и газов при 1550–1700 °С. Для службы в стекловаренных печах производства стекловолокна в АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» разработаны и изготавливаются хромоксидные, корундохромоксидцирконийсиликатные и корундохромоксидцирконийсиликатные огнеупоры (с 10, 15 и 30 %  $Cr_2O_3$ ), обеспечивающие непрерывную кампанию печей в течение 7–7,5 лет. Эти огнеупоры на протяжении ряда лет поставлялись на предприятия, производящие стекловолокно, в Украине, Республике Беларусь, Латвии, Российской Федерации.

В УкрНИИО имени А. С. Бережного разработана технология корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием  $Cr_2O_3$  60 %, обладающих повышенной коррозионной стойкостью к расплавам стекла Е и базальта. Огнеупоры предназначены для

футеровки участков верхнего строения печей производства стекловолокна, испытывающих интенсивное воздействие компонентов стекловых шихты и стекломассы. Исследовано влияние зернового состава и соотношения компонентов шихты, а также атмосферы при обжиге на структуру и свойства прессованных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием  $Cr_2O_3$  60 %. Установлен оптимальный состав шихты, обеспечивающий после обжига в окислительной атмосфере получение огнеупоров с высокими показателями свойств.

Проведены сопоставительные исследования коррозионной стойкости разработанных корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров с содержанием  $Cr_2O_3$  60 % и огнеупора марки КХЦС 30 с содержанием  $Cr_2O_3$  30 % к расплавам стекла Е и базальта тигельным методом при 1580 °С с выдержкой 8 ч. Показано, что образцы разработанного состава в меньшей степени подвергаются коррозии этими расплавами, чем образцы огнеупора марки КХЦС 30. Установлен механизм коррозии корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров расплавами стекла Е и базальта, а также механизм сопротивления этих огнеупоров развитию коррозии.

### ВЫСОКООГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, ДЛЯ УСТАНОВОК ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: ukmiio@kharkov.ukrtel.net

© К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. П. А. Кущенко, К. Т. Н. И. Г. Шулик, К. Т. Н. Т. Г. Гальченко (✉), Е. Б. Процак

АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

При выборе эффективных огнеупоров, применяемых в футеровке высокотемпературных агрегатов и установок, исходят из специфики агрессивного воздействия разрушающих факторов, в первую очередь темпе-

ратуры и состава газовой среды. К огнеупорным материалам, применяемым в установках выращивания монокристаллов, предъявляется ряд специальных требований: в частности, они должны обладать высокой

стабильностью свойств в области низких и высоких температур (вплоть до 2300–2400 °С) и устойчивостью к сублимации, поскольку выращивание монокристаллов осуществляется в установках с контролируемой газовой средой. При выращивании монокристаллов наряду с другими факторами особое внимание уделяют чистоте газовой атмосферы, так как привнесение малейших посторонних примесей в газовую среду установки приводит к ухудшению качества выращиваемого монокристалла и, в первую очередь, его светотехнических характеристик.

Существенным преимуществом огнеупоров из  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ , по сравнению с огнеупорами из  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$ ,  $MgO$  и др., является наряду с их высокой огнеупорностью и низкой теплопроводностью, мало изменяющейся с ростом температуры, высокая устойчивость к сублимации: вследствие близости скоростей испарения  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2$  существенного изменения в составе материала вплоть до 2500 °С не обнаружено. Кроме того, кубические твердые растворы  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  обладают наибольшей стабильностью

свойств в области низких и высоких температур из-за того, что размер примесного катиона на 10–20 % больше иона  $Zr^{4+}$ , а заряд меньше ( $Y^{3+}$ ).

Исходя из вышеизложенного, в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология и производятся изделия высшей огнеупорности из  $ZrO_2$ , стабилизированного 8–11 %  $Y_2O_3$  (марки ЦИС-1Т) и 22–25 %  $Y_2O_3$  (марки ЦИС-2), в виде крышки, цилиндра, тигля без замкового соединения, а также кольца, диска, сектора с замковым соединением разных типоразмеров (по ТУ У 23.2-00190503-405:2015), предназначенные для установок выращивания монокристаллов. Изделия характеризуются высокими показателями свойств: массовой долей ( $ZrO_2 + HfO_2$ ) 87,0–91,0 и 73,0–77,0,  $Y_2O_3$  8,0–11,0 и 22,0–25,0,  $Fe_2O_3$  не более 0,3, открытой пористостью не более 25 %, пределом прочности при сжатии не менее 35 и 45 МПа соответственно для изделий марок ЦИС-1Т и ЦИС-2. Изделия успешно эксплуатируются в промышленных высокотемпературных установках выращивания монокристаллов, обеспечивая с высоким качеством требуемые параметры технологического процесса.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## КОРУНДОШПИНЕЛЬНЫЕ ПРОБКИ ДЛЯ ДОННОЙ ПРОДУВКИ СТАЛИ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШАХ

(✉)

E-mail: ukrmio@kharkov.ukrtel.net

© К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. П. А. Кущенко, К. Т. Н. И. Г. Шулик, Л. Н. Золотухина (✉)

АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»,  
г. Харьков, Украина

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработаны и успешно применяются на металлургических предприятиях Украины донные продувочные пробки с использованием плавленных корунда и алюмомагнезиальной шпинели. Для дальнейшего совершенствования технологии изготовления корундошпинельных пробок исследовали основные показатели свойств, химический и фазовый составы, структуру изготовленной плавленной алюмомагнезиальнохромитовой шпинели и ранее используемой алюмомагнезиальной, а также влияние вида шпинели на основные показатели свойств вибролитых образцов после обжига при 1580 °С. Показано, что замена в составе образцов алюмомагнезиальной шпинели на алюмомагнезиальнохромитовую установленного оптимального зернового состава обеспечивает получение образцов с показателями свойств, сопоставимыми по открытой пористости (17,2 и 16,9 %), и повышенными значениями предела прочности при сжатии (123 МПа против 227). Для оценки работоспособности разработанных

огнеупоров в службе определена их коррозионная стойкость к воздействию шлака и расплавленной стали и показано, что замена в составе огнеупоров алюмомагнезиальной шпинели на алюмомагнезиальнохромитовую обеспечивает значительное увеличение их коррозионной стойкости к воздействию расплавленной стали марки Х12МФ (площади пропитки 1230 и 425 мм<sup>2</sup>) при близких значениях шлакоустойчивости (площади пропитки образцов шлаком 18 и 16 мм<sup>2</sup> соответственно).

В результате проведенных исследований разработан новый вид продукции и усовершенствована технология изготовления корундошпинельных пробок, содержащих алюмомагнезиальнохромитовую шпинель, которая обеспечивает получение огнеупоров с улучшенными показателями свойств. Это позволяет спрогнозировать более высокую стойкость в службе пробок нового состава, содержащих алюмомагнезиальнохромитовую шпинель.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
amigashkin@magnezit.com**ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ТРЕЩИНЫ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШАХ  
КАК ФАКТОР ПРЕЖДЕВРЕМЕННОГО ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ.  
УСПЕШНО РЕАЛИЗОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ**© А. О. Мигашкин<sup>1</sup> (✉), К. Т. Н. Т. В. Ярушина<sup>1</sup>, К. Т. Н. М. Ю. Турчин<sup>1</sup>, К. Т. Н. А. В. Заболотский<sup>2</sup><sup>1</sup> ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия<sup>2</sup> ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

В сталелитейной промышленности постоянно ведется процесс оптимизации, направленный на повышение производительности и рентабельности производства. Поэтому к условиям эксплуатации сталеразливочных ковшей предъявляются все более жесткие требования. Это относится как к высокопроизводительным периодам, когда необходимо быстро провести первоначальный прогрев ковша, так и к периодам с низкой производительностью, характеризующимся длительными простоями, когда необходимы также быстрые процедуры прогрева ковша. Чередующиеся циклические нагрузки, связанные с охлаждением футеровки и последующим нагревом при выпуске металла в ковш, а также различие термического расширения периклазоуглеродистых (ПУ) изделий и металла способствуют возникновению значительных термических напряжений. В результате футеровка ковшей подвергается преждевременному износу, связанному с образованием вертикальных трещин или раскрытием швов.

Причиной появления вертикальных трещин являются термические (температурные) напряжения, возникающие при резком нагревании, охлаждении футеровки, особенно в условиях инверсии теплового потока (нагрев-охлаждение-нагрев). При нагреве футеровки происходит расширение рабочей грани изделий; максимальные напряжения при этом локализуются на рабочей поверхности у вертикальных швов. Быстрый нагрев футеровки с учетом напряжений при сжатии горячей поверхности в круговом направлении вызывает необратимую деформацию материала на рабочей поверхности. Последующее расширение изделий на некотором расстоянии от горячей поверхности может провоцировать раскрытие шва. При охлаждении сравнительно быстро наступает момент, после которого температура в глубоких слоях изделия оказывается выше, чем на поверхности. При этом поверхность испытывает растягивающие напряжения (максимальные в ее центральной зоне), а на боковых гранях происходит изгиб. Когда растяги-

вающее напряжение чрезвычайно велико, появляются вертикальные трещины, которые разделяют изделия в вертикальном направлении.

Проведен анализ изменения температуры футеровки в межплавочный простой при охлаждении сталеразливочного ковша. Следует отметить, что в первые 3 мин происходит максимально быстрое охлаждение. Через 3 мин максимум температуры составляет чуть выше 1200 °С, минимум — 980 °С (при начальной 1600 °С). Через 30 мин простоя минимум температуры стен составляет 650 °С. Зачастую в начале кампании сталеразливочного ковша трещины не видны, но становятся хорошо заметны в процессе эксплуатации ковша вследствие сопутствующего коррозионно-эрозионного износа.

На ряде металлургических предприятий России успешно реализованы проекты, направленные на снижение вероятности появления вертикальных трещин. Испытаны несколько вариантов огнеупоров ПУ-состава. Один из них — модифицированный ПУ-огнеупор с добавкой плотноспеченного периклазового клинкера собственного производства, характеризующийся пониженными теплопроводностью и ТКЛР. Известно, что высокий ТКЛР огнеупоров ограничивает срок службы футеровки при довольно большой ее остаточной толщине вследствие вертикального растрескивания при термоциклировании. Еще одним эффективным приемом снижения ТКЛР является введение в состав ПУ-изделий корунда, так как в процессе службы футеровки он преобразуется в алюмомагнезиальную шпинель, что сопровождается необратимым расширением огнеупора. Шпинелеобразующие углеродсодержащие огнеупоры Группы «Магнезит» успешно эксплуатируются на ряде металлургических предприятий.

Специалистами Группы «Магнезит» продолжают исследовательские работы по изучению трещинообразования. Разработаны рекомендации, направленные на снижение вероятности появления вертикальных трещин.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
E-mail: anna.glyzina94@gmail.com**ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ  
ИЗ ДИАТОМИТА ИЛЬИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

© К. Т. Н. И. А. Павлова, А. Э. Глызина (✉), Н. Д. Ивачева, Н. И. Савенков

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Екатеринбург, Россия

В настоящее время в производстве строительных керамических изделий сосредоточено внимание на совершенствовании технологии, улучшении качества выпускаемой продукции и расширении ассортимента. Диатомитовые строительные изделия в сравнении с

глиняными имеют ряд преимуществ: таких как легкий вес и малая звуко- и теплопроводность. Диатомиты характеризуются как низкодисперсные, с содержанием глинистых частиц размерами менее 0,001 мм 15–39,1 %, среднепластичные с низким и средним содержанием

крупнозернистых включений, с преобладанием мелких и средних включений. Запасы диатомита на территории Урала огромны и легко доступны для добычи открытым способом. Диатомиты могут использоваться в качестве минеральной добавки при производстве сухих строительных смесей. Опал-кristобалитовые породы Урала могут быть сырьем многоцелевого назначения: для производства теплоизоляционных и строительных материалов (кирпич, скорлупа, ячеистое стекло), наполнителей, химических сорбентов, лакокрасочных покрытий и огнеупорных красок, а также для осветления нефтепродуктов. В связи с этим актуальными задачами являются исследование возможности применения диатомита Ильинского месторождения в производстве керамических изделий, а также разработка технологии их производства.

Диатомит Ильинского месторождения представлен основным компонентом — аморфным  $\text{SiO}_2$  (70–77 мас. %), глинистым минералом — монтмориллонитовой железистой глиной (9–14 мас. %) и кварцевым песком (3–4 мас. %). Карьерная влажность диатомита 41,1–42,7 %. С экономической точки зрения в технологии производства диато-

митовых изделий необходимо проводить сушку диатомита до влажности, которая будет обеспечивать высокую прочность сырца с наименьшими затратами на сушку, а формование при давлении, обеспечивающем высокую прочность. Таким образом, рекомендуемое давление прессования 10 МПа, влажность 20 %.

Для определения температуры обжига изделий из диатомита для получения прочного кирпича были изготовлены образцы при влажности 20 % и давлении прессования 10 МПа. Образцы обжигали в интервале 900–1050 °С с шагом 50 °С. Прочность образцов с повышением температуры обжига увеличивается до 50 МПа, водопоглощение снижается до 11 %, средняя плотность при обжиге в интервале 900–950 °С составляет 1,20 г/см<sup>3</sup>; при дальнейшем повышении температуры обжига до 1000 °С она снижается до 1,09 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, в лабораторных условиях получены образцы диатомитового изделия марок от М150 до М400 класса средней плотности 1,2, относящиеся по тепло-техническим характеристикам к группе эффективных изделий с теплопроводностью кладки в сухом состоянии от 0,24 до 0,36 Вт/(м·°С).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: nikbardin@mail.ru

## ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМОБЕТОННЫХ ЖЕЛОБНЫХ МАСС СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--SiO}_2\text{--C}$ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

© Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын<sup>1</sup>(✉), Л. В. Остряков<sup>1</sup>, И. В. Острякова<sup>1</sup>, Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск, Россия

<sup>2</sup> ООО НВП «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

Приведены результаты исследований фазово-структурных превращений модифицированных огнеупорных бетонов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--SiO}_2\text{--C}$  после испытаний на шлакоустойчивость к доменному шлаку НЛМК.

Минеральной основой заполнителя в бетоне были высокоглиноземистый (корундомуллитовый) шамот и карбид кремния  $\alpha\text{-SiC}$  в соотношении шамот:SiC = 2,5:1,0. В качестве связующей (матричной) составляющей использовали комплексную высококонцентрированную вяжущую суспензию (ВКВС) системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 70 мас. %. Углеродистый материал был представлен высокотемпературным пеком и коксом. Испытания проводили традиционным тигельным методом, но в восстановительной газовой среде (коксовая засыпка) при температуре 1390 °С в течение 18 ч в промышленной туннельной печи для обжига динаса. После испытаний был сделан визуальный осмотр вертикального разреза тиглей, который показал полное отсутствие в них макрокоррозии (нет увеличения диаметра) и макропропитки (резкая граница огнеупора со шлаком, сохранение объема шлакового расплава). Это свидетельствует о достаточно высокой шлакоустойчивости керамобетона в данных условиях испытания.

Для получения дополнительной информации проведены петрографические исследования полированных образцов (аншлифов) из контактных зон огнеупор-шлак по высоте тиглей на оптическом микроскопе

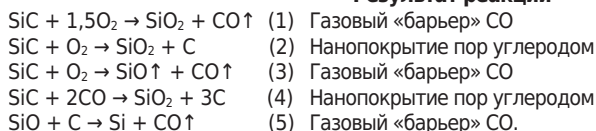
Olympus BX41M-LED (1000-кратное увеличение). Установлены незначительная пропитка (0,5–1,5 мм) и тонкий локальный слой массообменного взаимодействия исключительно в контактном слое. С применением методологии структурно-генетического анализа установлены фазово-структурные микроизменения главных минералов огнеупорного тигля и шлака. Превращения обусловлены синергетическим взаимодействием кислотно-основного химического взаимодействия огнеупора («основание») со шлаковым расплавом («кислота», так как в шлаке  $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1,0$ ) и карботермического восстановления (прямого — углеродом C, косвенного — CO). В этом случае амфотерный корунд являлся основанием.

Продуктами кислотно-основного взаимодействия со стороны шлакового расплава являются шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и бонит  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , а со стороны керамобетона — стеклофаза с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$ , геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и бонит. Все примесные оксиды железа, содержащиеся в огнеупоре (контактный микрослой) и шлаке, восстановлены до металла и в виде капель Fe и FeSi погружены на дно тиглей.

Главные минералы керамобетона, представленные корундом и муллитом, воздействию восстановительной газовой среды и твердого углерода не подверглись. Детальным структурно-генетическим

анализом вторичных образований — псевдоморфоз и реликтов (остатков) первичных неизмененных кристаллов — выявлено несколько стадий изменения карбида кремния под воздействием остаточного кислорода (в порах тигля и коксовой засыпки), твердого углерода С и монооксида СО:

#### Результат реакции



Новообразованный сажистый углерод, получаемый из карбида кремния по реакциям (2) и (4), осажден в

виде нанопленочного покрытия на поверхности открытых и закрытых пор, что препятствовало смачиванию бетона шлаковым расплавом и его капиллярной пропитке внутрь огнеупора. Совместное положительное влияние вторичного кремнезема  $\text{SiO}_2$ , образующегося по реакциям (1), (2) и (4), и газовый «барьер» по реакциям (1), (3) и (5) совместно с сажистым (вторичным) углеродом по реакциям (2) и (4) обеспечили достаточно высокую макроскопическую шлакоустойчивость керамобетона.

На основании данного петрологического заключения можно прогнозировать повышенную износостойчивость керамобетона в футеровке желобов доменного производства.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

### ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

(✉)  
E-mail: ukmiio@kharkov.ukrtel.net

© Д. Т. Н. В. В. Примаченко, К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. И. Г. Шулик, К. Т. Н. К. И. Кущенко  
(✉), К. Т. Н. Ю. А. Крахмаль, Л. П. Ткаченко  
АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»,  
г. Харьков, Украина

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология вибролитых муллитокорундовых огнеупоров различных марок, в том числе тиглей для плавки жаропрочных сплавов. Технология предполагает использование в составе шихты заполнителя и технологической связки. В качестве заполнителя применяют плавленные порошки корунда и муллита полифракционного состава, взятые в оптимальном количестве каждой фракции, в качестве тонкодисперсной технологической связки — глинозем оптимальной дисперсности, существенно влияющий на литейные характеристики массы и, как следствие, на свойства готовой продукции.

Для совершенствования технологии вибролитых муллитокорундовых огнеупоров, а также поиска новых альтернативных сырьевых материалов исследовали применение новых видов глинозема, влияние длительности помола глинозема на его дисперсность для уста-

новления оптимальных технологических параметров измельчения, а также влияние дисперсности глинозема на растекаемость при вибрации муллитокорундовой массы для установления ее оптимальной влажности. При изучении структурно-механических свойств вибролитой муллитокорундовой массы установлено, что все исследуемые массы имеют подобный механизм структурообразования, а также характеризуются низким значением пластической прочности. Это свидетельствует об их пригодности к использованию в технологии вибролитья муллитокорундовых огнеупоров даже после 24 ч хранения. Установлено, что вибролитые муллитокорундовые огнеупоры, изготовленные с применением новых видов глинозема, характеризуются высокими показателями свойств: содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90–93 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,1–0,2 мас. %, открытой пористостью 15–17 %, пределом прочности при сжатии 150–180 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

### МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiB/TiAl/Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

(✉)  
E-mail: arina@ism.ac.ru

© А. Д. Прокопец (✉), К. Т. Н. А. П. Чижигов, А. С. Константинов, Д. Т. Н. П. М. Бажин,  
Д. Ф.-М. Н. А. М. Столин

ФГБУН «Институт структурной макрокINETИКИ и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова  
Российской академии наук» (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

В последние годы с развитием современных передовых технологий интерметаллиды TiAl нашли применение в качестве высокотемпературных материалов в аэрокосмической и автомобильной промышленности из-за низкой плотности, высокой удельной прочности и относительно хорошей стойкости к окислению при температуре окружающей среды. Тем не менее, хрупкость и износостойкость являются основными ограничениями для их применения. Поэтому большой интерес вызыва-

ют стратегии улучшения свойств TiAl для практического применения. Создание композитов с чередующимися слоями TiAl и TiB является эффективным способом повышения износостойкости и твердости монолитных интерметаллидов TiAl. Такие композиционные материалы являются многообещающими благодаря уникальному сочетанию высокой твердости, низкой плотности и высокому модулю упругости, а также хорошей химической и термической стабильности. Многослойные композиты

TiB–TiAl получают горячим прессованием, прокаткой заготовок в валках, сваркой взрывом и др. Перспективно для получения слоистых композиционных материалов сочетание процессов СВС и последующего сдвигового высокотемпературного деформирования продуктов синтеза. Это сочетание реализовано в методе свободного СВС-сжатия, который позволяет в одну технологическую стадию за десятки секунд получать слоистые композиционные материалы.

Цель настоящей работы — получение методом свободного СВС-сжатия слоистого композиционного материала TiB/TiAl/Ti–6Al–4V, изучение особенностей его строения, а также измерение твердости. Установлено, что слоистый композиционный материал состоит из трех основных слоев, соответствующих разным фазовым и структурным составляющим. Первый слой (верх-

ний) состоит из моноборида титана TiB, расположенного в титановой матрице. В нижерасположенном слое (второй слой) наблюдаются основная интерметаллидная фаза TiAl и Ti<sub>3</sub>Al. Третий слой представляет собой титановую подложку Ti–6Al–4V. Показатели твердости (1081 HV) и микротвердости (14,13 ГПа) на поверхности полученного композиционного материала выше, чем у монолитного материала TiAl (твердость 460 HV, микротвердость 5,95 ГПа).

Таким образом, в работе была показана возможность образования слоистого композита на основе TiB и TiAl на титановом сплаве Ti–6Al–4V. Показано образование слоистого композита TiB/TiAl/Ti–6Al–4V за счет сочетания процессов горения и сдвигового высокотемпературного деформирования, реализуемого в условиях свободного СВС-сжатия.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ НА СИНТЕЗ КАРБИДА ГАФНИЯ

(✉)

E-mail: festurvp@mail.ru

© К. Т. Н. В. П. Рева (✉), В. Ю. Ягофаров, А. А. Назаренко, В. А. Титова

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», кафедра материаловедения и технологии материалов, г. Владивосток, Россия

Карбид гафния (HfC) интенсивно исследуется для применения при сверхвысоких температурах благодаря его высокой температуре плавления, фазовой стабильности, а также хорошим термомеханическим и термохимическим свойствам. Карбид гафния является перспективным материалом для производства огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, твердых сплавов с улучшенными прочностными характеристиками, а также в качестве легирующего материала для дисперсионного упрочнения сплавов.

Карбид гафния получали путем механохимического синтеза в системе Hf–C. В качестве исходных материалов использовали порошок гафния марки ГФМ-1, полученный кальциотермическим восстановлением, дисперсностью менее 50 мкм и чистотой 98,7 %, а также технический углерод марки П-803.

Виброобработку смеси Hf + C осуществляли в атмосфере ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), смеси газов (пропан + бутан + изобутан), пропана (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), воздуха, активацию исходных компонентов и механохимический синтез HfC — в герметичном контейнере энергонапряженной вибромельницы, работающей при частоте колебаний

контейнера 750 мин<sup>-1</sup> и амплитуде 90 мм. В качестве помольных тел использовали стальные шары марки ШХ-15 диаметром 15 мм. Фазовый состав порошковых продуктов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Распределение частиц по размерам и гранулометрический состав определяли с помощью лазерного анализатора частиц Анализетте 22 NanoTec/MikroTec/XT фирмы Fritsch.

Механическая активация смеси порошков гафния и сажи в атмосфере ацетилена, смеси газов (пропан + бутан + изобутан), пропана и воздуха способствует механохимическому синтезу HfC. Максимальное количество HfC при наименьшем намоле помольных тел наблюдается при механоактивации смеси Hf + C в атмосфере пропана; в смеси содержится 91,6 % HfC и 8,4 % Fe. Порошок HfC, полученный после вибрационной обработки смеси Hf + C с использованием пропана в качестве рабочей атмосферы, является высокодисперсным продуктом с приемлемым химическим составом для применения в традиционной и порошковой металлургии, а также для производства огнеупорных и абразивных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДА БОРА С ТИТАНОМ В СИСТЕМЕ В–N–Ti

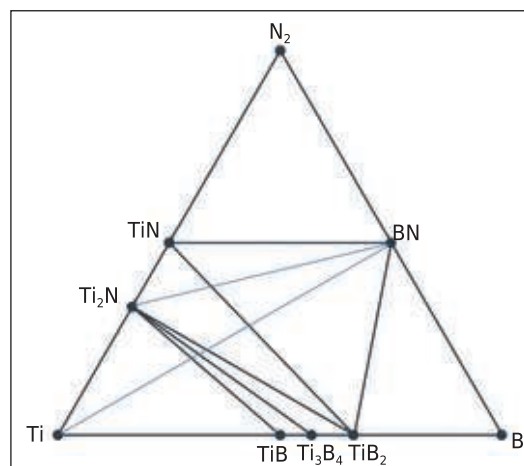
(✉)

E-mail: RudenokLP@virial.ru

© Л. П. Руденко<sup>1,2</sup> (✉), д. т. н. С. А. Суворов<sup>1</sup>, В. И. Румянцев<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

Системы кубический нитрид бора — переходные металлы IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева представляют значительный интерес как физико-химическая основа получения тугоплавких соединений и создания композиционных материалов. Материалы на их основе перспективны при создании термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям. Для выбора наиболее вероятных взаимодействий титана с BN использовали программу Materials Project. При расчете прохождения возможных реакций была выделена реакция  $3\text{Ti} + 2\text{BN} \rightarrow 2\text{TiN} + \text{TiB}_2$ , а на основе полученных данных смоделирована фазовая диаграмма В–N–Ti (см. рисунок). Из фазовой диаграммы видно, что между Ti и BN, а также между  $\text{Ti}_2\text{N}$  и BN должно происходить взаимодействие, окончательными продуктами которого будут TiN и  $\text{TiB}_2$ .

Проведенные исследования с использованием рентгенофазового анализа показали, что в интервале 720–730 °C происходит образование  $\text{Ti}_2\text{N}$ . С повышением температуры до 1400–1500 °C наблюдается образование новых продуктов реакции, а именно TiN и  $\text{TiB}_2$ .



\*\*\*

Работа выполнена в рамках плановых НИР ООО «Вириал» при участии Санкт-Петербургского технологического института (технический университет).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ТЭС

(✉)

E-mail: marinarumi@yandex.ru

© К. х. н. М. Х. Руми (✉), Ш. К. Ирматова, к. т. н. Ш. А. Файзиев, Э. М. Уразаева, Э. П. Мансурова, М. А. Зуфаров

Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце» АН Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан

Отходы сжигания угля на ТЭС являются одними из наиболее востребованных и широко применяются в производстве бетонов и в составах масс для получения теплоизоляционных изделий на глинистом сырье. Настоящее исследование было проведено с целью определения возможности использования золошлаковых отходов (ЗШО) Новоагресской ТЭС в производстве легковесных (теплоизоляционных) материалов.

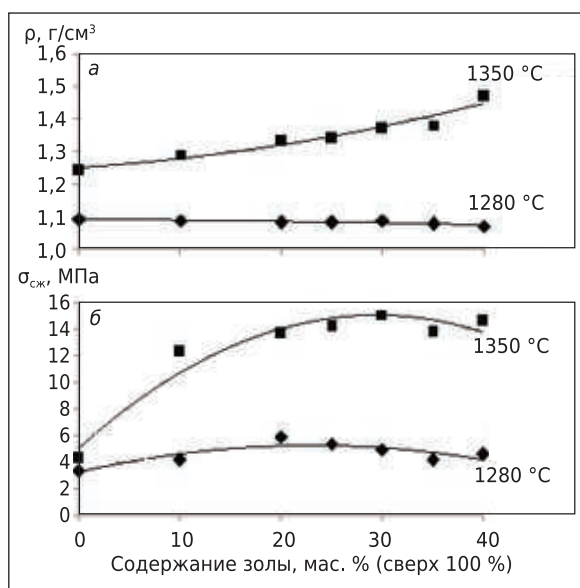
При подготовке составов шихты помимо отходов ТЭС были использованы разные сырьевые материалы Ангренского месторождения Узбекистана — шамот из обогащенного первичного каолина марки АКС-30, каолинистая глина в качестве связующего, кокс в качестве выгорающей добавки. Соотношение шамот: связующее составляло 60:40 мас. %. Зола и кокс вводили (сверх 100 %) в количестве 10–40 и 30 мас. % соответственно. Образцы получали методом полусухого прессования под давлением 10 МПа и обжигали при 1280 и 1350 °C.

ЗШО по своему химическому составу ( $\text{SiO}_2$  51,25,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25,34,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,28,  $\text{CaO}$  3,08,  $\text{MgO}$  1,21,  $\text{TiO}_2$  0,19,  $\text{Na}_2\text{O}$  4,04,  $\text{K}_2\text{O}$  3,01,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,12,  $\text{MnO}$  0,05,  $\text{SO}_3$  3,09,  $\Delta m_{\text{прк}}$  8,40, мас. %) относятся к кислым золам. Алумо-силикатный модуль  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 2,02 и входит в диапазон  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,00 \div 1,77$ , который, согласно классификации Б. Мейсона, принадлежит к каолинистым глинам. Значение показателя плавкости  $M = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{R}_2\text{O})$  используемой золы ЗШО, равный 5,2, позволяет отнести ее ко второй группе зол с температурой размягчения 1350–1450 °C. Микроскопический анализ ЗШО показал, что большая их часть (зола) представлена слабо спеченными частицами неправильной формы, количество тонкостенных микросфер невелико. Основную часть (~ 85 мас. %) составляют частицы размерами менее 100 мкм насыпной плотностью 800–900 кг/м<sup>3</sup>. Фазовый состав ЗШО представлен стеклофазой, а также  $\alpha$ -кварцем, муллитом, кристобалитом и кальцитом. После обжига при 1280 °C количество  $\alpha$ -кварца уменьшается, а основными кри-

сталлическими фазами являются муллит, кристобалит, плагиоклазы ряда альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а также гематит.

Согласно полученным результатам (см. рисунок), при температуре обжига 1280 °C введение золы в количестве до 40 мас. % позволяет повысить предел прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  образцов от 3,4 до 4,2–6 МПа при сохранении плотности  $\rho$  в диапазоне 1,07–1,085 г/см<sup>3</sup>. При этой температуре зола действует в большей степени как отошитель, однако присутствие в ее составе стеклофазы положительно влияет на прочностные характеристики. Обжиг при 1350 °C приводит к резкому повышению  $\sigma_{\text{сж}}$  до 12–15 МПа, которое, однако, сопровождается соответствующим увеличением  $\rho$  до 1,30–1,47 г/см<sup>3</sup>. Такое резкое изменение характеристик обусловлено изменением фазового состава. При повышении температуры от 1280 до 1350 °C происходит полный переход плагиоклазовой составляющей в стеклообразное состояние, улучшающее спекание.

Таким образом, проведенные исследования показали, что количество золы, применяемой в качестве упрочняющей добавки, определяется требованиями к алюмосиликатным легковесным огнеупорам и технологическими условиями их получения. Ее количество мо-



жет достигать 30 мас. % при обжиге при 1280 °C и 10 мас. % при 1350 °C.

\*\*\*

Работа выполнена по гранту ФА-Атех-2018-88.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: chemic@yandex.ru

## ОКСИДЦИРКОНИЕВАЯ ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВСПУЧИВАНИЯ

© Е. А. Севергина, к. т. н. В. В. Козлов (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Благодаря сочетанию таких свойств, как высокие тугоплавкость (температура плавления 2715 °C), прочность и вязкость разрушения, а также химическая инертность керамика на основе  $\text{ZrO}_2$  является перспективным материалом для изготовления изделий ответственного назначения и высокопрочных конструкций, работающих в условиях значительных механических нагрузок в сочетании с высокой температурой и агрессивной средой. Это позволяет применять керамику на основе  $\text{ZrO}_2$  в разных отраслях.

На кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) разработаны метод и технология синтеза высокопористого керамического материала с применением химического вспучивания с последующей стабилизацией водного шликера. В качестве огнеупорного наполнителя может быть использован дисперсный порошок корундового, муллитового, кремнеземистого или оксидциркониевого состава. Предложенный комплексный органический порообразователь не

имеет недостатков, свойственных порообразователям, используемым при традиционных методах получения пористых структур, обеспечивает вспучивание водного шликера при нагреве до 100–150 °C с последующей его стабилизацией (затвердеванием). Порообразователь практически полностью выгорает в процессе высокотемпературного обжига до получения химически чистого керамического материала с однородной пористой структурой.

В результате лабораторных исследований определены оптимальный режим измельчения исходного материала ( $\text{ZrO}_2$ ), оптимальные влажность водного шликера и концентрация комплексного органического порообразователя, продолжительность выдержки и температурный режим вспучивания. Синтезирована пористая оксидциркониевая керамика, обладающая однородной мелкопористой структурой открытой пористостью до 47,7 % и кажущейся плотностью 3,15 г/см<sup>3</sup> с пределом прочности при изгибе при комнатной температуре до 172,5 кг/см<sup>2</sup>.

Способ вибропрессования при получении высокопористых корундовых изделий из глиноземо-пенополистирольных масс позволяет снизить количество воды затворения на 20–25 % по сравнению с литейной технологией и на 35–40 % пеновым методом. Влажность глиноземо-пенополистирольных масс, позволяющая производить немедленную распалубку, 19–22 %. Выбор параметров вибропрессования производился с учетом присутствия в массе легкой выгорающей добавки (80 об. %), большого различия плотности зерен основного материала и выгорающей добавки, способности пенополистирола деформироваться при относительно небольших нагрузках ( $> 0,035$  МПа) и восстанавливать свою форму после снятия прессующих усилий. При установлении оптимальных параметров вибропрессования рассматривали следующие независимые переменные: амплитуду и частоту вибрации, прессующее усилие и влажность формовочной массы. За параметр оптимизации принимали прочность сырца и обожженных изделий.

Следует отметить значительную разницу между средней плотностью зерен пенополистирола ( $0,02–0,05$  г/см<sup>3</sup>) и глиноземистого теста ( $2,2–2,4$  г/см<sup>3</sup>). Кроме того, такая смесь будет обладать весьма низкой средней плотностью ( $0,25–0,29$  г/см<sup>3</sup>). Необходимо учесть еще и то, что в момент формования изделий легкодеформируемая выгорающая добавка под действием сжимающих усилий деформируется, а затем после снятия усилий стремится восстановить свой первоначальный объем и форму, нарушая при этом сплошность сырца и образуя в нем трещины. Таким образом, при вибропрессовании глиноземо-пенополистирольных смесей должен существовать определенный предел прессующего давления, способный вызвать в пенополистироле лишь мгновенную упругую деформацию, которая не вызывает редуформацию, способную нарушить сплошность сырца.

Применение сферической выгорающей добавки (пенополистирола) позволило в широких пределах регулировать размер пор теплоизоляционного корунда (от 0,1 до 5–10 мм), что имеет важное значение при получении изделий разного назначения (для теплоизоляции или фильтров). Рекомендуемый диаметр зерен бисерного полистирола для получения теплоизоляционных изделий примерно 0,5 мм.

В процессе исследований было установлено следующее.

- Параметры вибропрессования глиноземо-пенополистирольных масс: амплитуда колебаний

вибрационного механизма 0,85–1,0 мм, частота колебаний 3000 колебаний/мин, усилие пригруза 0,025–0,03 МПа, продолжительность вибрационной обработки 60–70 с. Установлен следующий порядок уплотнения глиноземо-пенополистирольной смеси: вначале на массу воздействует вибрация (5–7 с), а затем, постепенно увеличиваясь, прикладывается прессующее усилие. Применение в составе смеси необожженного немолотого технического глинозема в количестве 60–70 % в сочетании с молотым обеспечивает получение относительно высокой прочности сырца (0,4–0,5 МПа) и обожженных изделий (до 5–6 МПа).

- При изготовлении глиноземо-пенополистирольных масс выгорающую добавку перед смешиванием необходимо обрабатывать раствором ПАВ. Введение сухого огнеупорного порошка в предварительно увлажненный пенополистирол при непрерывном перемешивании обеспечит получение достаточно однородной смеси. В этом случае зерна пенополистирола, обладая улучшенными адгезионными свойствами, будут удерживать на своей увлажненной поверхности частицы порошка подобно тому, как это происходит при минерализации пен. Огнеупорный порошок покрывает зерна пенополистирола равномерно и не осыпается, масса не комкуется, удобна в работе, не налипает на оборудование и легко высыпается из мешалки. Этот прием позволяет получать достаточно однородную массу и, как следствие, прочный сырец (0,6–0,7 МПа), способный выдерживать погрузку изделий на обжиг в несколько рядов.

- При получении корундовых легковесных изделий из глиноземо-пенополистирольных масс прочность сырца и готовых изделий снижается (возможно и разрушение) из-за повторного вспенивания пенополистирола в процессе сушки сырца, поэтому его необходимо обрабатывать теплоносителем до полного удаления вспенивающего агента. Полноту вспенивания рекомендуется определять по коэффициенту вспенивания или по изменению средней плотности зерен пенополистирола. Длительность обработки бисерного полистирола фракции около 0,5 мм составляет в водяной бане 60 мин, паром 5 мин.

- При разогреве сырца в обжиге разложение и удаление выгорающей добавки происходит особенно интенсивно в интервале 250–320 °С. В этот период газообразные продукты разложения пенополистирола могут вызвать нарушение сплошности сырца. Для замедления активного газовыделения и исключения деструкции материала скорость разогрева сырца в указанном интервале температур необходимо снижать до 10–15 °С/ч.

• Разработана методика контроля постоянства заданных размеров теплоизоляционного корунда, позволившая ликвидировать дорогостоящую операцию — обрезку изделий. Для практического осуществления контроля конечных размеров изделий после обжига построены номограммы.

Предложенная технология представляет интерес как весьма перспективная, позволяющая улучшить качество изделий, снизить среднюю плотность

до 0,7–1,0 г/см<sup>3</sup>, а также механизировать все основные технологические процессы. Реализация результатов исследований и вышеуказанных рекомендаций позволяет повысить технико-экономические показатели изделий. Переход от литейной технологии к вибрационной технологии производства теплоизоляционных корундовых изделий с сушкой на поддоне и исключение их обрезки снижает себестоимость 1 м<sup>3</sup> изделий в целом на 40 %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ОЦЕНКА ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛА ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

(✉)

E-mail: s2305028@yandex.ru

© К. т. н. **А. И. Солдатов**, к. т. н. **С. И. Боровик** (✉), **И. Р. Гилязова**

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет», г. Челябинск, Россия

Фенол и его производные широко используют при производстве огнеупоров, смол и полимерных материалов, каучуков, в фармацевтике, в технологии ПАВ и лаков, пластификаторов, стабилизаторов и т. д. Активное использование фенолов привело к тому, что соединения этой группы часто встречаются в составе сточных вод. Известно, что фенол относится к числу опасных загрязнителей окружающей среды и является высокотоксичным соединением, оказывающим крайне неблагоприятное действие на живой организм. Одноатомные фенолы — сильные нервные яды, вызывающие общее отравление организма даже через кожу. Процесс адсорбции широко применяется в различных технологиях, методах очистки газов и жидкостей. В частности, адсорбция на углеродных сорбентах является наиболее универсальным способом обесфеноливания сточных вод. Агентство по охране окружающей среды США назвало адсорбцию на углеродных сорбентах, в частности на активированном угле, одной из лучших технологий контроля окружающей среды. Важной особенностью этого процесса является возможность многократного использования сорбента в процессе очистки после проведения его регенерации. Фактором, существенно влияющим и на процедуру регенерации сорбента, является тип адсорбции. По современным представлениям фенол может сорбироваться на поверхности углеродного сорбента путем физической и химической адсорбции. Компоненты, которые физадсорбированы на поверхности сорбента при регенерации, могут быть легко удалены, например, экстракцией, тогда как хемосорбированные компоненты удаляются с большим трудом и с частичным разрушением сорбента. И хотя существует огромное число отечественных и зарубежных исследований адсорбции фенола, до сих пор не определены принципы выбора наиболее эффективного углеродного сорбента для адсорбционной очистки и оптимальные методы утилизации насыщенных фенолом сорбентов.

Цель данной работы — определение факторов, влияющих на степень регенерации углеродных сор-

бентов, использованных для очистки водных стоков от фенола.

Использовали 7 марок углеродных сорбентов, различающихся по исходному сырью и способу активации. Структуру и свойства поверхности изучаемых материалов оценивали по удельной поверхности, содержанию кислотных и карбонильных групп, восстанавливающей способности, pH водной вытяжки. Адсорбцию фенола на углеродной поверхности проводили в стационарных условиях (концентрация фенола 0,1 моль/л, температура 25 °С, время адсорбции 1 ч). Показатель адсорбции определяли из расчета на единичный фрагмент поверхности. Судя по результатам экспериментальных данных, показатель адсорбции фенола зависит от количества карбонильных групп на поверхности, что согласуется с литературными данными.

Все методы регенерации адсорбентов можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы, позволяющие выделить из отработанных адсорбентов поглощенные вещества в виде продуктов, представляющих техническую ценность. В этом случае восстановление активности адсорбента сочетается с уменьшением потерь ценного сырья и продуктов производства или с получением вторичной товарной продукции, стоимость которой в большей или меньшей мере окупает затраты на очистку сточных вод. Ко второй группе относятся методы регенерации адсорбентов, основанные на возможно полной деструкции адсорбированных соединений и окислении их до конечных продуктов — CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и т. д. Применение этих методов оправдано во всех случаях, когда выделение идет из многокомпонентных сточных вод. Для регенерации использовали методы, относящиеся к первой группе и заключающиеся в десорбции органических веществ методом их ионизации или в регенерации адсорбентов экстракцией органическими растворителями. Для регенерации было выбрано два сорбента, которые характеризуются разными показателями адсорбции фенола — сульфуголь (СУ), показавший наилучшую

адсорбцию фенола, и активированный уголь марки АГ-2, являющийся одним из худших сорбентов из числа исследованных.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что хотя доля фенола, удаленного раствором щелочи, в 7–10 раз выше, чем  $\text{CCl}_4$ , результат нельзя считать удовлетворительным из-за низкой степени извлечения. Далее оценивали влияние времени и условий хранения сорбента перед регенерацией (под слоем воды и в сухом состоянии).

Результаты показали, что в течение 36 ч после проведения адсорбции количество фенола, переходящего в раствор щелочи, составляет 70,59 и 62,71 %

для СУ и АГ-2 соответственно, а через 72 ч снижается примерно вдвое (41,18 и 28,81 %), тогда как через 144 ч составляет только 29,41 и 8,47 %.

При хранении насыщенного фенолом сорбента под слоем воды доля извлечения фенола в течение 144 ч не меняется и составляет 70,59 и 62,71 % для СУ и АГ-2 соответственно. На основании анализа полученных результатов сделаны следующие выводы: при хранении сорбента в сухом состоянии в течение первых 36 ч степень извлечения максимальна, а при дальнейшем хранении заметно снижается; при хранении сорбента под слоем воды степень извлечения фенола не меняется.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: suvorov8225@yandex.ru

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ

© Д. С. Суворов<sup>1</sup> (✉), Б. Б. Хайдаров<sup>1</sup>, Д. В. Лысов<sup>1</sup>, В. И. Казаков<sup>2</sup>, к. т. н. В. В. Горчаков<sup>3</sup>,  
к. т. н. Д. В. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО НПП «Интор», г. Новочеркасск, Россия

Предприятия металлургического комплекса заинтересованы в снижении такого важного показателя, как материальные затраты на исходное сырье. В частности, улучшение главных эксплуатационных характеристик огнеупорных бетонов является важной задачей как с промышленной, так и с материаловедческой точки зрения. Ее решение позволит не только улучшить качество выпускаемой продукции, но и повысить такие немаловажные показатели, как производительность и рентабельность производства. В этой связи помимо разработки принципиально новых видов огнеупорных изделий существует вариант возможного модифицирования уже имеющихся материалов с применением разных высокодисперсных модифицирующих добавок. В настоящее время такой подход уже используется во многих областях промышленности. Главными остаются проблемы выбора типа модифицирующей добавки и ее количества, а также достижения высокой степени гомогенности вяжущего материала.

- Проведено лабораторное и промышленное модифицирование двух видов алюмосиликатных связующих высокодисперсными материалами. Показана возможность применения вихревого электромагнитного гомогенизатора для модифицирования ультрадисперсными компонентами огнеупоров, что значительно улучшает структурные и вяжущие свойства огнеупорных связующих и эксплуатационные характеристики огнеупорных бетонов на их основе. Установлены эффективность использования нанодисперсного диоксида кремния и его оптимальная концентрация.

- Показано влияние наномодифицирования на структурные и физико-механические характеристики муллитокорундовых огнеупоров разного типа (для

фурм УПК и опорных блоков телег ЛПЦ). Опытные образцы исследовали с применением современных методов, в том числе метода низкотемпературной адсорбции азота (для определения удельной поверхности), растровой электронной микроскопии, гелиевой пикнометрии, а также методами разрушающего и неразрушающего контроля предела прочности при сжатии и термоциклирования. Все исследования выполняли с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора (ВЭГ-80), который был разработан и НПП «Интор» совместно с кафедрой ФНСиВТМ НИТУ МИСиС.

- Определены оптимальные параметры процесса модифицирования огнеупорных материалов разного назначения с точки зрения его влияния на их физико-химические параметры. Оптимальная концентрация наночастиц  $\text{SiO}_2$  в образцах бетонов составила 1 % (в пересчете на массу вяжущего материала) как для фурменного бетона, так и для бетона блоков телеги. Достигнуто увеличение истинной пикнометрической плотности на 11 и 20 % бетонов для блоков и фурм соответственно. При этом прирост прочности в конечных изделиях после обжига составил 25 % (на бетоне для блоков телег ЛПЦ) и 32 % (на бетоне для фурм УПК).

Результаты проведенных исследований указывают на возможность за счет наномодифицирования улучшить эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий из неформованных муллитокорундовых масс не менее чем на 20 %. Промышленное освоение этой технологии обеспечит существенный экономический эффект за счет снижения затрат на закупку огнеупорных материалов и увеличения межремонтных циклов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ  
НА ПРОЦЕССЫ ИЗНОСА ФУТЕРОВКИ**

(✉)

E-mail: arbusowai@mail.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Для разработки модели прогноза износа периклазоуглеродистой футеровки за 1 плавку исследовали взаимосвязи регулируемых технологических параметров, а также технологических констант. Установлено следующее.

- Расход рабочего слоя периклазоуглеродистого материала футеровки кислородного конвертера за 1 плавку определяется продолжительностью плавки, температурой ванны, которая достигается в процессе продувки, разностью между содержанием MgO в шлаке и его предельной растворимостью, объемной долей MgO в огнеупоре, удельной поверхностью контактной зоны шлака и обезуглероженного слоя огнеупора. Растворимость MgO в шлаке определяется, прежде всего, его основностью ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) и температурой.

- Удельная поверхность контактной зоны шлака и обезуглероженного слоя огнеупора и объемная доля MgO в периклазоуглеродистом огнеупоре являются характеристиками огнеупорного материала и практически не меняются в течение кампании конвертера. Их можно признать технологическими константами.

- Увеличение внутреннего диаметра футеровки конвертера из-за ее износа и снижение высоты шлакового пояса (при неизменном объеме шлака за плавку) приводят к повышению шлаковой нагрузки на огнеупор шлакового пояса.

- Предельная растворимость MgO в шлаке, содержание MgO и химический состав шлака, температура ванны, продолжительность продувки не являются независимыми технологическими параметрами, так как зависят от других параметров.

- Химический состав шлака определяется количеством и составом чугуна, лома, шлакообразующих

флюсов и охладителя, а также толщиной и составом гарнисажного слоя, сформированного в конце предыдущей плавки. Химический состав шлака зависит также от степени окисления железа металлической ванны, которая в свою очередь определяется количеством дутья ( $\text{O}_2$ ). Расход кислорода определяется исходной концентрацией углерода и других элементов в металлолите (состав чугуна и лома) и их требуемой концентрацией в металле на выпуске плавки.

- Температура ванны определяется исходным теплосодержанием (температурой) чугуна, расходом дутья ( $\text{O}_2$ ) и должна быть не ниже уровня, требуемого для дальнейшей обработки металла. Продолжительность продувки определяется, исходя из необходимого расхода кислородного дутья.

- Влияние гарнисажного слоя заключается в прямом снижении расхода футеровки за плавку и в изменении химического состава шлака в сторону повышения содержания в нем MgO. Толщина образующегося гарнисажного слоя определяется тепловым сопротивлением футеровки и эффективной теплотой затвердевания подготовленной шлаковой суспензии. Тепловое сопротивление футеровки зависит от теплопроводности и теплоемкости применяемых огнеупоров (технологические константы) и остаточной толщины рабочего слоя футеровки. Эффективная теплота затвердевания шлаковой суспензии зависит от ее химического состава, который определяется количеством и составом шлака, оставленного после выпуска плавки, количеством и составом применяемого модификатора конечного конвертерного шлака.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ  
ОКСИДНО-УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(✉)

E-mail: chemic@yandex.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Рабочий слой футеровки кислородного конвертера или сталеразливочного ковша перед вводом в эксплуатацию необходимо предварительно разогреть до 1000–1200 °С. Разогрев производят в окислительной атмосфере с помощью газовых горелок. В качестве топлива используют природный газ, сжигаемый при избыточном количестве воздуха. Как правило, этот процесс занимает до 40 ч. В результате разогрева футеровки происходит выгорание углерода с рабочей поверхности периклазоуглеродистого огнеупора и формируется пористый обезуглероженный слой, толщина которого тесно связана с составом атмосферы и температурным режимом разогрева.

Проведенные разными исследователями расчеты и промышленные эксперименты показали, что при предварительном разогреве футеровки сталеразливочного ковша толщина пористого обезуглероженного слоя может достигать порядка 10 мм, что примерно эквивалентно потере 10 % ресурса периклазоуглеродистого рабочего слоя футеровки. Содержание графита и коксового остатка по-разному влияет на скорость окисления оксидно-углеродистых материалов. Кинетика окисления коксового остатка на 1–2 порядка выше, чем у крупнокристаллического чешуйчатого графита.

Для повышения устойчивости оксидно-углеродистых огнеупоров к окислению применяют

разные добавки-антиоксиданты (АОХ). Наиболее распространенными антиокислителями в составе углеродистых огнеупоров являются порошки алюминия и кремния, а также некоторые карбиды и бориды металлов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ). Положительное влияние металлических антиокислителей выражается в уплотнении структуры обезуглероженного слоя огнеупора, снижении его пористости за счет образования новых фаз при взаимодействии добавок с углеродом, кислородом и оксидной частью огнеупора. Уплотнение обезуглероженного слоя затрудняет диффузию окислителя через него и снижает скорость дальнейшего окисления углеродной части огнеупора.

Динамика образования обезуглероженного слоя на поверхности периклазоуглеродистого огнеупора определяется температурным режимом разогрева футеровки, концентрацией окислителя в газовой атмосфере, а

также зависит от пористости огнеупора, содержания в нем углерода (в виде графита и коксового остатка), его чистоты, количества и качества применяемых в составе огнеупора антиокислительных добавок.

На кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) разработано программное обеспечение для расчета толщины обезуглероженного слоя, образующегося при разогреве оксидно-углеродистых материалов в окислительной газовой среде, на основе данных о режиме изменения температуры с учетом его параметров и фазового состава огнеупора. Программное обеспечение может быть использовано при регулировании фазового состава оксидно-углеродистых материалов для повышения их устойчивости к окислению и оптимизации режима разогрева футеровки агрегата при вводе его в эксплуатацию.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: chemic@yandex.ru

### ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАРБЕНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШАХ

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Кладка рабочего слоя футеровки 400-т сталеплавильных ковшей № 11 и № 29 в зоне ванны металла с 1-го ряда по 31-й и с 32-го по 41-й выполняли карбенированными шпинельнокорундовыми огнеупорами. Рабочий слой толщиной 150 мм футеровки ковша № 11 в зоне ванны металла выкладывали на карбенированном шпинельнокорундовом мертеле, затворенном безводным пластификатором ВТМ, рабочий слой ковша № 29 — на водном высокоглиноземистом мертеле, использующимся в ПАО «Северсталь».

Технологический ресурс эксплуатации рабочего слоя футеровки ковша № 11 (100 плавов) и ковша № 29 (89 плавов) ограничен выводом ковшей из эксплуатации в связи с разрушением огнеупоров в шлаковом поясе и продувочных фурм, а не с повреждением опытной футеровки. Остаточная толщина рабочего слоя футеровки ковша № 11 до 0,104 м (69,3 %) при износе 0,046 м (30,7 %) и ковша № 29 соответственно до 0,098 м (65,8 %) при износе 0,057 м (34,6 %) сопровождается загрязнением расплава металла продуктами разрушения огнеупоров с переходом 60,4–70,9 кг этих продуктов в ковш с металлом (375 т за одну плавку). Эксплуатационные характеристики ковшей приведены в таблице.

Использование удельной весовой ресурсной характеристики,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , необходимо для балансовых расчетов износа огнеупоров в рабочем слое футеровки и перешедших в ванну металлического расплава сталеплавильного ковша продуктов износа огнеупоров, негативно влияющих на качество расплава и закристаллизованного металла. Введение объективного инструментального измерения износа огнеупоров и конструкций из них, г (кг, т), позволит проводить нормирование требований к качеству огнеупоров по степени загрязнения и снижения марочности металла, требующих больших дополнительных затрат на их устранение.

| Характеристика                                                                                                                      | Ковш № 11 | Ковш № 29 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Объем изношенной футеровки, $\text{м}^3$                                                                                            | 1,84      | 1,94      |
| Число проведенных плавов                                                                                                            | 100       | 89        |
| Расход толщины рабочего слоя, мм                                                                                                    | 0,075     | 0,101     |
| Удельный расход футеровки, $10^{-1} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ :                                                       |           |           |
| максимальный: ряды с 40-го по 41-й                                                                                                  | 7,0       | 8,8       |
| минимальный: ряды с 35-го по 37-й                                                                                                   | 3,0       | 3,9       |
| Удельное количество перешедших в расплав стали продуктов разрушения футеровки на одну плавку 375 т стали, $\text{кг}/\text{плавки}$ | 60,4      | 70,9      |
| * Расход футеровки в шлаковой зоне 13,6 $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .                                                   |           |           |

Взаимодействие реагентов расплава с огнеупором сопровождается ошлаковыванием его приповерхностного слоя. При этом формируется промежуточный (разграничивающий) расплавленный слой с различающимся поверхностным натяжением обезуглероженной поверхности огнеупора и шлакового расплава. Этот промежуточный слой ускоряет движение потоков шлака по ошлакованной поверхности и растворение огнеупора.

Образующийся на горячей поверхности футеровки расплав толщиной 1–4 мм после остывания футеровки диагностируется как стеклообразный плотный слой без разрывов сплошности. Этот слой в результате активного регулятивного участия состава огнеупорного материала (87–90 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,5–8,0 мас. %  $\text{MgO}$ , 5,0–6,0 мас. %  $\text{C}$ , 1,5–2,5 мас. % примеси) и его пористой структуры (общая пористость 16–18, открытая 8–12, закрытая 4–8 %) улучшает ресурсные характеристики карбенированных шпинельнокорундовых изделий при их службе в рабочем слое футеровки 400-т ковшей для внепечной обработки марочных сталей.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ КАРБЕНИРОВАННЫХ  
ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ**(✉)  
E-mail: arbusowai@mail.ru

© Д. Т. Н. С. А. Суворов, К. Т. Н. В. В. Козлов, Н. В. Арбузова (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

В исследованиях использованы 12 исходных базовых химических составов 7-компонентной системы  $Al_2O_3$ – $MgO$ – $CaO$ – $Fe_2O_3$ – $SiO_2$ – $Al_{мет}$ – $C_{углерод}$  из выделенной области ограниченной следующим составом, мас. %: 70,0–92,0  $Al_2O_3$ , 1,8–8,0  $MgO$ , 0,04–0,25  $CaO$ , 0,7–2,15  $Fe_2O_3$ , 0,15–3,8  $SiO_2$ , 2,0–3,5  $Al_{мет}$ , 2,5–12,5  $C_{углерод}$ . Изготовлены образцы огнеупорных материалов, структура которых формировалась образованием фаз  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $Al_4C_3$ – $C$  в определенном соотношении в зависимости от температуры и исходного химического состава.

Первичная структура безобжиговых карбенированных шпинельнокорундовых огнеупоров, сформированная при условиях и параметрах реализованной технологии, в других случаях подвергается перерождению и ухудшает ресурсные показатели огнеупорного изделия, в том числе из-за газификации углерода:  $2C_{тв}(CO_{газ} + CO_{2газ})$ . Торможение и/или предотвращение выгорания углерода может достигаться ограничением и/или затруднением поступления в огнеупор объема газовой среды, содержащей окислитель. Процессы, сопровождающие выгорание углерода из материала, формируют микроструктуру карбенированного огнеупора,

пока, объем и вид пористости, размер пор и их распределение (см. таблицу).

Установлены пороговые значения содержания углерода 5–8–10–12 мас. %, при которых происходит скачкообразное изменение свойств (прочность, термостойкость, пористость структуры, пропитка расплавом шлака).

Функциональная взаимосвязь между свойствами определяется проявлением и условиями дивергентной направленности изменения показателей свойств, ведущих к деградации материала, снижения возможности сопротивления материала, изделия, конструкции противостоять внешним нагрузкам в итоге завершается разрушением и/или потерей временного ресурса эксплуатации материала, изделий, конструкций, агрегатов.

Экспериментально установлены и определены взаимосвязи поризации с декарбонизацией карбенированных шпинельнокорундовых огнеупоров от факторов внешнего нагружения. Декарбонизация увеличивается с повышением температуры, с повышением содержания окислителя и повышением объемов газовой среды, поступающих в зону реакций.

| Образец* | Температура обжига, °C | Среда при воздействии высокой температуры | Пористость, % | Размер пор, мкм |        |       |       |
|----------|------------------------|-------------------------------------------|---------------|-----------------|--------|-------|-------|
|          |                        |                                           |               | 130–100         | 100–20 | 20–5  | <5    |
| КШКО     | 300                    | Воздушная                                 | 11,15         | 0,65            | 5,50   | 9,2   | 84,67 |
| КШКО     | 1000                   | Восстановительная                         | 14,61         | 1,83            | 14,13  | 26,79 | 57,25 |
| КШКО     | 1300                   | Окислительная                             | 15,12         | 1,95            | 18,21  | 25,96 | 55,81 |
| КШКО     | 1510                   | (необезуглероженная зона)                 | 24,56         | 1,02            | 17,7   | 70,98 | 10,29 |
|          |                        | Окислительная (обезуглероженная зона)     |               |                 |        |       |       |

\* Исходное содержание углерода 5,4–5,6 мас. %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА  $Bi_2Ti_4O_{11}$** (✉)  
E-mail: chemist.alexandr@gmail.com© К. Т. Н. В. Л. Уголков<sup>1</sup>, Н. А. Ломанова<sup>2</sup>, А. В. Осипов<sup>1</sup> (✉)<sup>1</sup> ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», лаборатория физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе», лаборатория новых неорганических материалов, Санкт-Петербург, Россия

Развитие микроволновой техники обуславливает спрос на высокопроизводительные диэлектрические материалы для изготовления микроволновых компонентов, таких как резонаторы, волноводы, антенны и т. д. В качестве таких материалов перспективны титанаты висмута системы  $Bi_2O_3$ – $TiO_2$ , имеющие низкую температуру спекания и высокую диэлектрическую проницаемость. Среди известных титанатов висмута соединение  $Bi_2Ti_4O_{11}$  имеет самую высокую термическую устойчивость. Это соединение существует в

двух модификациях:  $\alpha$ - $Bi_2Ti_4O_{11}$  является антисегнетоэлектриком, а  $\beta$ -фаза находится в параэлектрическом состоянии. Синтез керамических материалов на основе  $Bi_2Ti_4O_{11}$  является актуальной задачей, поскольку их сложно получить однофазными в связи с испарением оксида висмута при протекании твердофазной реакции выше 900 °C.

В данной работе синтезирован однофазный поликристаллический материал на основе  $Bi_2Ti_4O_{11}$  из исходной композиции, полученной термическим раз-

ложением соосажденных гидроксидов. В качестве реагентов для приготовления исходного раствора солей использованы пентаводный нитрат висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и изопропоксид титана  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ . Методом рентгенофазового анализа установлено, что формирование  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  происходит поэтапно. На начальных стадиях синтеза ( $< 600^\circ\text{C}$ ) в реакционной системе присутствует только рентгеноаморфное вещество. При  $600^\circ\text{C}$  кристаллизуется промежуточное соединение со структурой пиро-хлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . При  $700^\circ\text{C}$  вследствие взаимодействия аморфного  $\text{TiO}_2$  с  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  происходит формирование  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  с размерами кристаллитов около 120 нм. Повышением температуры

( $> 700^\circ\text{C}$ ) можно контролировать дисперсность полученного продукта. Методом элементного химического анализа установлено, что состав материала соответствует заданному стехиометрией.

Результаты комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) показали, что процесс перитектического плавления  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  начинается при  $1230^\circ\text{C}$ . На дилатометрической кривой  $\Delta L/L_0$  полученного материала наблюдается  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход при  $230^\circ\text{C}$ , а спекание порошка начинается около  $600^\circ\text{C}$ . Таким образом, получен однофазный поликристаллический материал на основе  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , термически устойчивый в диапазоне  $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ .

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: panch100@yandex.ru

## ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ТРАДИЦИОННЫХ СУХАРНЫХ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И ОТХОДОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

© Э. М. Уразаева (✉), К. Х. Н. М. Х. Руми, Э. П. Мансурова, Ш. К. Ирматова,  
К. Т. Н. Ш. А. Файзиев, М. А. Зуфаров, Г. М. Арушанов

Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце» АН Республики Узбекистан, Ташкент,  
Республика Узбекистан

Огнеупорная легковесная керамика на основе алюмосиликатных глин играет одну из ведущих ролей среди современных видов огнеупорных изделий. Обеспеченность огнеупорной промышленности Узбекистана минеральным сырьем для получения таких материалов является неотложной задачей. В настоящее время в Институте материаловедения НПО «Физика–Солнце» разрабатываются рациональные технологии получения легковесной огнеупорной керамики с высокой пористостью, низкой теплопроводностью и удовлетворительной механической прочностью. Исследования проводятся по двум основным направлениям: 1 — использование как традиционных каолиновых глин, так и нетрадиционных, включая отходы обогащения отечественного природного сырья; 2 — создание современных технологий спекания легковесной керамики.

В работе проведена серия экспериментов по получению пористой керамики на основе алюмосиликатного сырья Узбекистана с низкотемпературной выгорающей добавкой в виде шариков пенополистирола (ППС). Отработку технологических параметров получения шамотных легковесных огнеупоров проводили на образцах с наполнителями различных фракционного (от 0,1 до 2,4 мм) и минерального составов (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обожженном сырье от 17 до 39 мас. %). В качестве исходных материалов использовали разнообразные глины Ангренского месторождения (сухарная глина, черная каолинистая глина, первичный обогащенный каолин марки АКС-30) и Самаркандского месторождения (кварц-каолинистый

концентрат, первичный обогащенный каолин марки АКС), а также лом огнеупорных изделий на основе российского шамота (после службы в футеровке высокотемпературных печей). При выборе исходного сырья учитывали нормативные документы к сырьевым компонентам, а также технические требования к огнеупорным легковесным и огнеупорным шамотным изделиям (ГОСТ 5040–2015 и ГОСТ 390–2018). Из наполнителей на основе сухарной глины и кварц-каолинистого концентрата без предварительного обжига формовали образцы с концентрацией выгорающей добавки ППС от 3 до 18 мас. %. Физико-технические свойства изучали на образцах, обожженных при  $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ .

Установлено влияние размера фракций ППС на возможность получения качественных образцов. Использование крупных фракций (диаметр 2,5–1,4 мм) приводит к растрескиванию изделий, по-видимому, из-за упругих деформаций ППС. Лучшим с точки зрения технологичности является следующий фракционный состав ППС, %: 1,4–0,8 мм 16, 0,8–0,5 мм 54, мельче 0,1 мм 30. На основе этого состава получены образцы с максимальным содержанием ППС — до 12–15 %.

Установлено, что керамику с плотностью, которая удовлетворяет требованиям ГОСТ 5040–2015, можно получить не из всех видов наполнителя. Наиболее поризованная керамика плотностью от 1060 до 1280 кг/м<sup>3</sup> получена с наполнителями в виде сухарной глины, ангреновского шамота АКС-30, самаркандского шамота АКС (см. таблицу).

| Наполнитель             | Содержание ППС, % | Усадка, % | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Предел прочности при сжатии, МПа | Водопоглощение, % |
|-------------------------|-------------------|-----------|------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Сухарная глина          | 9–12              | 6,0–6,4   | 1220–1240                    | 6–15                             | ~50               |
| Ангренский шамот АКС-30 | 6–9               | 3,7–5,7   | 1060–1100                    | 3,5–5,5                          | ~57               |
| Самаркандский шамот АКС | 9–12              | 2,9–3,6   | 1220–1280                    | 15–18                            | ~40               |

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ И ДИБОРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ**

(✉)

E-mail: chij@ism.ac.ru

© К. Т. н. **А. П. Чижиков** (✉), **А. С. Константинов**, **М. С. Антипов**, д. т. н. **П. М. Бажин**,  
д. ф.-м. н. **А. М. Столин**ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова  
Российской академии наук» (ИСМАН), лаборатория пластического деформирования материалов,  
г. Черноголовка, Россия

Работа посвящена решению научно-технологической проблемы получения компактных изделий из керамических композиционных материалов. В качестве объекта исследования использовали композиционный материал на основе алюмомагнезиевой шпинели, упрочненной диборидом титана. Для получения готовых изделий использовали метод СВС-экструзии, представляющий собой сочетание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего сдвигового деформирования. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за десятки секунд проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формировать изделие заданного размера и формы в одну технологическую стадию, в том числе огнеупорные тигли и чехлы для высокотемпературных термопар.

Методом СВС-экструзии были получены полые керамические стержни на основе композиционного материала  $MgAl_2O_4-TiB_2$  диаметром 7 и длиной более 80 мм. Изучены характеристики горения исследуемых материалов в зависимости от относительной плотности исходной заготовки, а также влияние технологических параметров процесса СВС-экструзии (время задержки, давление прессования, скорость деформирования) на фазовый состав, структуру и качество получаемых изделий. Показано, что скорость деформирования оказы-

вает наибольшее влияние на процесс получения керамических полых стержней. Установлено, что, управляя значением этого параметра, можно получить полые стержни разного диаметра, а также стержни на основе диборида титана с оболочкой на основе алюмомагнезиевой шпинели. Изучен механизм формирования керамических полых стержней на основе эффекта «разбухания струи», который заключается в увеличении диаметра струи материала при его выдавливании через узкий формирующий канал небольшой длины. Этот эффект хорошо известен в технологической практике переработки полимеров и основывается на наличии у материала вязкоупругих свойств. Однако для СВС-материалов ранее такой эффект известен не был.

СВС-экструзия открывает принципиально новый подход к организации технологических процессов получения компактных огнеупорных керамических материалов и изделий, что создает благоприятные условия для их широкого внедрения в металлургии. Организация процесса прямого получения изделий из огнеупорных материалов и изделий в одну технологическую стадию методом СВС-экструзии позволит существенно сократить временные и экономические затраты на производство таких изделий.

\*\*\*

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00235)..*

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ SiC–AlN**

(✉)

E-mail: sh-shaban@yandex.ru

© К. Т. н. **Ш. Ш. Шабанов** (✉), к. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова**ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», кафедра инженерной физики, Махачкала,  
Республика Дагестан, Россия

Керамические материалы системы SiC–AlN являются перспективными для высокотемпературной электроники и привлекают к себе внимание специалистов сочетанием полезных свойств. Однако реализовать многие полезные свойства SiC можно только при получении плотного керамического материала. Для устранения рекристаллизации и активации процесса спекания можно ввести в спекаемый материал добавки, изоморфные карбиду кремния и образующие с ним при температуре спекания твердые растворы. К таким добавкам относится нитрид алюминия, имеющий структуру вюрцита, как и  $\alpha$ -SiC.

Получены высокоплотные керамические материалы SiC–AlN и исследованы их структура и теплофизические свойства (теплопроводность, ТКЛР, теплоемкость) в интервале 300–1200 К. Керамика SiC–AlN была получена методом горячего прессования при температуре около 2170 К, давлении до 35 МПа в сре-

де  $N_2$  в течение 1 ч. Кажущуюся плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания; в интервале составов с содержанием AlN от 30 до 90 мас. % она в среднем составляла 3210–3220 кг/м<sup>3</sup>. Кажущаяся плотность образцов с 10 мас. % AlN составляла в среднем 3160 кг/м<sup>3</sup>, что соответствует пористости около 1,6 %. По данным дифрактограмм, в керамике состава SiC (30 %) – AlN (70 %) одновременно существуют две рентгеновские фазы: твердый раствор SiC–AlN и фаза AlN. С ростом содержания AlN более 70 мас. % стабилизируется политип 2H. Исследование микроструктуры горячепрессованных керамических материалов SiC–AlN после травления показало присутствие кислорода в нитридалюминиевой фазе, а также рельефной структуры при высокой концентрации AlN.

Исследование микрофотографий показало рост зерен до 10 мкм. Спектр химического состава указал на присутствие кислорода, а также рельефной

поверхности на впадинах (N, Al) и возвышенностях после травления (C, Si). В полупроводниковых твердых растворах на показатель теплопроводности и ее температурную зависимость влияют дефекты масс и упругие параметры решетки. Температурная зависимость фоновой теплопроводности выражается уравнением  $\lambda_{\text{ф}} \sim T^{-n}$  ( $n < 1$ ). Экспериментальные результаты исследования температурной зависимости теплопроводности керамики SiC–AlN хорошо описываются уравнением  $\lambda \sim T^{-0.96}$ . С ростом температуры и концентрации AlN в SiC теплопроводность уменьшается от 35 Вт/(м·К) при 300 К и 10 % AlN до 3 Вт/(м·К) при 1200 К и 90 % AlN. Уменьшение теплопроводности связано с наличием большего содержания кислорода в нитридалюминиевой фазе

и с рельефной структурой образцов, особенно при больших концентрациях AlN. ТКЛР увеличивается с ростом температуры и повышением содержания AlN в карбиде кремния до  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Тепловое сопротивление повышается с ростом содержания AlN в карбиде кремния. Значения ТКЛР и параметра Грюнайзена растут от SiC до AlN, что может указывать на повышение теплового сопротивления за счет фонон-фононного рассеяния. При высоких температурах тепловое сопротивление вызвано трех-фононным взаимодействием и может быть оценено формулой Лейбница-Шломаннса. Удельная теплоемкость составов увеличивается с ростом температуры и вблизи температуры Дебая переходит к насыщению.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

## ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ БЕТОНЫ ВЫСШЕЙ ОГНЕУПОРНОСТИ

(✉)

E-mail: gala-shabanova@ukr.net

© Д. т. н. Г. Н. Шабанова<sup>1</sup> (✉), д. т. н. А. Н. Корогодская<sup>2</sup>, к. т. н. В. К. Мокрицкая<sup>1</sup>,  
к. т. н. Т. В. Школьников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, г. Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
кафедра общей и неорганической химии, г. Харьков, Украина

Интенсификация технологических процессов в металлургии, энергетике, химии, промышленности строительных материалов, а также развитие новых отраслей техники требуют создания новых материалов и изделий из них, обладающих рядом специальных свойств. Одним из таких перспективных материалов является диоксид циркония, твердые растворы которого с оксидами элементов II и III групп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева характеризуются высокой огнеупорностью и низкой теплопроводностью, а именно: преимущественно кислородо-ионной проводимостью в широком диапазоне температур и давлений кислорода.

На кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» исследовано субсолидусное строение многокомпонентных систем, в состав которых входит диоксид циркония. Это позволило разработать составы огнеупорных цементов, отличающихся высокой прочностью, ускоренными сроками схватывания, специальными свойствами: стойкостью к воздействию ионизирующих и электромагнитных излучений, агрессивных сред, давления, расплавов металлов и шлаков. Все это дает возможность предположить, что на основании разработанных вяжущих материалов при использовании соответствующих заполнителей могут быть получены бетоны высшей огнеупорности (>2000 °C). В качестве заполнителей для получения таких бетонов возможно использование ряда как природных, так и синтетических заполнителей: электроплавленного корунда, бадделеита, цирконата бария.

Разработанные составы бетонов испытывали в различных промышленных агрегатах.

► При использовании бетонов высшей огнеупорности в футеровке печей для плавки кварцевого стекла установлено, что по стойкости полученные материалы не уступают обожженным изделиям из стабилизированного оксида циркония, а по стоимости и простоте изготовления эти изделия намного экономичнее.

► При замене конструкционных элементов лабораторных криптоловых печей изделиями из разработанных бетонов производительность агрегатов повышалась в 1,5–2 раза.

► Результаты испытаний разработанных бетонов в условиях магнитогидродинамического генератора показали, что бетоны не претерпевают значительных изменений при одновременном воздействии скоростного газового потока (450–850 м/с), высокой температуры (2300–2500 °C), термического удара (подъем температуры до 2500 °C за 1 с) и щелочной среды и являются перспективными материалами для футеровки тепловых трактов МГД-установок.

► Металлопроводы для разлива стали под давлением, изготовленные из разработанных бетонов, не смачиваются металлом, не вступают во взаимодействие с расплавленным металлом, имеют высокие термостойкость и механическую прочность. Однако разработанные материалы неустойчивы к воздействию кислых шлаков.

► При испытаниях разработанных бетонов в футеровке агрегата по высокотемпературному пиролизу нефти в условиях одновременного воздействия высокой температуры (1800–2000 °C), перегретого водяного пара (до 4 МПа) и агрессивного воздействия

ароматических углеводородов установлено, что срок службы футеровки повышается более чем в 2 раза.

Таким образом, разработанные конструкционные материалы высшей огнеупорности являются перспективными при применении их в тепловых агрегатах химической, нефтехимической, электромагнитной

и других отраслях промышленности. Совокупность уникальных эксплуатационных характеристик и их полифункциональность позволяют отнести их к классу новых эффективных бетонов специального назначения и обеспечивают их конкурентоспособность на мировом уровне.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)  
E-mail: shvt1@tut.by

## ПРИНЦИПИАЛЬНЫЙ ПОДХОД РАЗРАБОТКИ – ИССЛЕДОВАНИЯ – СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯТОРОВ РАЗНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© В. Т. Шмурадко<sup>1</sup>(✉), Д. Т. Н. Ф. И. Пантелеенко<sup>1</sup>, В. И. Бородавко, Д. Т. Н. О. П. Реут<sup>2</sup>, Т. И. Бендик, А. Н. Кизимов, В. В. Клавкина

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет (БНТУ), Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Филиал БНТУ «Институт повышения квалификации и переподготовки кадров по новым направлениям развития техники, технологии и экономики БНТУ», Минск, Республика Беларусь

Проанализированы принципиальный теоретический подход и его прикладные аспекты разработки – исследования – создания термостойких конструкционных электротехнических материалов-изделий разного функционального назначения из оксидных и бескислородных химических соединений: электроизоляторов, диэлектриков, полупроводников. Фундаментальный логистический подход в создании электроизоляторов включает зонную теорию физики твердого тела; принципы формирования зонных структур, включающие группировку энергетических спектров электронов в энергетические спектры создаваемого твердого тела-материала, состоящие из зон валентности и проводимости (разрешенные зоны), разделенных энергетическим зазором, называемым «запретной зоной». Весь спектр свойств существующих и создаваемых материалов, согласно зонной теории и зонной структуре, позволяет классифицировать их по трем основным группам: металлические проводники, в которых валентная зона полностью заполнена электронами и перекрывается с зоной проводимости; полупроводники и диэлектрики, в которых зоны проводимости и зоны валентности разделены энергетическим зазором — запретной зоной, составляющей менее 3 эВ для полупроводников и 3–10 эВ для диэлектриков. Твердые тела, в которых разрешенные зоны не перекрываются (валентные полностью заполнены, а зоны проводимости пусты), относятся к диэлектрикам-электроизоляторам. Поскольку состояние и поведение физической системы, представляющей собой твердое тело, полностью определяются ее волновой функцией, то решение уравнений Шредингера и Хартри – Фока с учетом трех главных волновых приближений дает принципиальную возможность описать все свойства конкретного твердого тела (разрабатываемого материала): физико-механические и термомеханические, физико-химические и электрофизические, магнитные, оптические и другие, а также ответить на вопрос: почему совокупность определенных ядер и электронов образует кристаллическую решетку именно данного типа (сингонии).

При проектировании электроизоляторов обязательно учитываются внешние факторы, вызывающие или тепловой, или электрический механизмы пробоя. Тепловой пробой возникает у диэлектриков, работающих при повышенных температурах, и у диэлектриков с относительно большей проводимостью ( $10^{-6}$ – $10^{-11}$  См/м), работающих при комнатной температуре. Для материалов с уровнем проводимости порядка  $10^{-6}$ – $10^{-11}$  См/м при повышенных температурах характерен тепловой пробой; материалы проводимостью  $10^{-13}$ – $10^{-15}$  См/м разрабатывают для применения в условиях энергетически возможного электрического пробоя. Электрическая прочность разрабатываемых материалов на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $AlN_4$ , BN меняется в пределах 30–150 кВ/мм. Диэлектрики, изготовленные на основе  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  и BN, имеют электрическую прочность 10, 28, 40, 16, 21 и 100 кВ/мм соответственно. Разработанные материалы применяли для изготовления полых кольцевых диэлектриков (со сложной геометрией стенки) для электротехнического оборудования электронно-лучевой сварки в вакууме толстостенных конструкций из алюминиевых сплавов, а также в качестве вакуум-плотных электроизоляторов, работающих в вакуумных печах при высоких температурах ( $> 1000$  °C) в химически активных восстановительных газовых средах.

Реализация фундаментальных, прикладных и экспериментально-теоретических аспектов исследования с учетом положений зонной (волновой) теории и зонной структуры создаваемых материалов формирует условия, подходы и решения для проектирования керамических материалов-изделий конструкционного, функционального, керамо-огнеупорного назначения и, в частности, материалов-изделий для вакуумной электротехники: электроизоляторов для электронно-лучевой сварки в вакууме конструкций из алюминиевых сплавов; вакуум-плотных электроизоляторов для вакуумных печей газотермического упрочнения бурового инструмента в диссоциированном ацетилене при 1050 °C; корпусов свечей зажигания разного технического назначения и др.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
E-mail: tambovbest@yahoo.com**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,  
ОБЛАДАЮЩАЯ ЗАПАСОМ ПЛАСТИЧНОСТИ И СТОЙКОСТЬЮ  
К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГРАДАЦИИ**© К. ф.-м. н. **А. В. Шуклинов** (✉), д. ф.-м. н. **А. А. Дмитриевский**, к. ф.-м. н. **Д. Г. Жигачева**,  
**В. М. Васюков**, **А. О. Жигачев**, **Т. А. Дьячек**, к. ф.-м. н. **Н. Ю. Ефремова**, **П. Н. Овчинников**  
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Россия

Уникальный комплекс свойств циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия (ATZ), обеспечивает широкую область ее практического применения. В ATZ-керамике сильные стороны  $ZrO_2$  сочетаются с достоинствами  $Al_2O_3$ . Однако подавляющее большинство разработанных на сегодняшний день составов ATZ-керамики имеют два значительных недостатка — хрупкость ( $< 500$  °C) и деградация механических свойств под действием влаги. Разработка новых составов (замена традиционного стабилизатора тетрагональной фазы  $t-ZrO_2$  и введение дополнительных компонентов), а также дизайн границ зерен (кристаллитов) ATZ-керамики может способствовать преодолению (по крайней мере, частичному) этих недостатков. Это значительно расширит область ее применения. В этой связи настоящая работа направлена на разработку состава ATZ-керамики, проявляющей способность к пластической деформации при комнатной температуре и обладающей повышенной стойкостью к гидротермальным воздействиям.

Для повышения стойкости ATZ-керамики к низкотемпературной деградации вместо  $Y_2O_3$  (традиционно используемый стабилизатор  $t-ZrO_2$ ) был использован CaO. Для улучшения спекаемости и тетрагонально-моноклинной трансформируемости в состав CaO-ATZ-керамики вводили третий компонент —  $SiO_2$  (Дмитриевский, А. А. [и др.] // ЖТФ. — 2020. — Т. 90, № 12. — С. 2108–2117). Показано, что керамика разработанных составов CaO-ATZ и CaO-ATZ +  $SiO_2$  превосходят мировые аналоги (циркониевую керамику, стабилизированную  $Y_2O_3$ , и ее композиты с  $Al_2O_3$ ) по стойкости к низкотемпературной деградации (при давлении 2 ат, температуре 134 °C, влажности 100 %). Обнаружено, что введение 4–5 мол. %  $SiO_2$  в CaO-ATZ-керамику обеспечивает проявление признаков пластичности при комнатной температуре — появление площадки те-

кучести на диаграммах одноосного сжатия. Показано, что относительная деформация достигает 1,5 %. Предел прочности при сжатии при этом не ниже 2,25 ГПа. Анализ СЭМ-снимков не обнаружил изменений микроструктуры образцов CaO-ATZ +  $SiO_2$ -керамики, вызванных деформацией. По рентгенограммам установлено, что в деформированных кремнийсодержащих образцах наблюдается уменьшение относительной доли  $t-ZrO_2$ . Таким образом, наблюдаемая пластичность CaO-ATZ +  $SiO_2$ -керамики не связана с зернограницным скольжением (основным механизмом массопереноса при высокотемпературной деформации мелкозернистых материалов), а обусловлена тетрагонально-моноклинными фазовыми превращениями. Это согласуется с результатами анализа четырехточечного изгиба композиционной керамики  $CeO_2-ZrO_2 + Al_2O_3 + SrAl_{12}O_{19}$  (Chevalier, J. [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 103. — P. 1482–1513).

Обеспечение запаса пластичности и достигнутое повышение стойкости ATZ-керамики к низкотемпературной деградации в комплексе с высокими показателями механических свойств (твердость  $H = (10,9 \pm 0,5)$  ГПа, вязкость разрушения  $K_{Ic} = (12,43 \pm 0,35)$  МПа·м<sup>0,5</sup>, пределы прочности при изгибе  $\sigma_f = (530 \pm 30)$  МПа и сжатии  $\sigma_c = (2,44 \pm 0,15)$  ГПа) открывает новые возможности для практического применения CaO-ATZ +  $SiO_2$ -керамики. Она может быть использована в качестве материала для изделий, подверженных длительному воздействию влаги и вынужденным деформациям в процессе эксплуатации.

\*\*\*

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-00068. Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г. Р. Державина.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ(✉)  
E-mail: tyarushina@magnezit.com**ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СВОДА ФЕРРОСПЛАВНОЙ ПЕЧИ**© К. т. н. **Т. В. Ярушина** (✉), к. т. н. **М. Ю. Турчин**, **М. А. Ерошин**  
ООО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Огнеупоры футеровки свода ферросплавной печи в условиях длительной выдержки при высоких температурах (порядка 1900–2100 °C), резких колебаний температур и воздействия резко различающейся по окислительно-восстановительной способности газовой среды в разные периоды плавки подвержены воздействию частиц плавильной пыли. Кроме оксидов железа в плавильной пыли содержатся оксиды легирующих элементов (кремния, марганца, хрома и

др.), зачастую резко интенсифицирующие изменение химико-минерального состава изделий и снижающие их огнеупорность. Образующиеся в процессе восстановительной плавки газы содержат около 85 % CO и являются высокотоксичными и взрывоопасными. Для предупреждения взрыва из-за подсоса воздуха плавку проводят, поддерживая под сводом положительное давление, составляющее примерно 4,9 Па (0,5 мм вод. ст.). Свод ферросплавной печи в условиях воздействия тя-

желейших факторов износа должен обеспечивать полную герметизацию подсводового пространства. Для футеровки свода ферросплавной печи в ТНК «Казхром» обычно используют корундомуллитовые огнеупоры зарубежных производителей. Массовая доля  $Al_2O_3$  в огнеупорах составляет около 90 мас. %. Изделия характеризуются высокой термостойкостью, стойкостью к истиранию и воздействию  $CO$ . Из-за сложных условий эксплуатации при заметном градиенте температур на рабочей поверхности, в том числе и из-за наличия большого количества технологических отверстий (для электродов и загрузочных воронок, газоотводов к газоочистке, взрывных клапанов и др.), износ футеровки свода на разных участках, как правило, неодинаков.

В рамках Программы сотрудничества с ТНК «Казхром» специалисты Технического управления Группы «Магнезит» провели исследования по выбору наиболее устойчивого к факторам износа огнеупора. Исследование выбранных огнеупоров к воздействию шлака Актюбинского завода ферросплавов проводили в лабораторной вращающейся печи. По результатам теста наиболее высокую устойчивость проявили изделия марки DALMACR 50S25, открытая пористость которых не превышала 6,2 %. Анализ под микроскопом показал, что изделия не подвержены коррозионным процессам и лишь незначительно пропитываются компонентами шлака — содержание оксида кремния

в глубине огнеупора достигает исходного уровня на расстоянии 10–15 мм от поверхности. Испытания на устойчивость к воздействию восстановительной газовой среды при 1000 °C в течение 3 ч также показали положительный результат. По визуальной оценке изделия не претерпели никаких изменений, анализ под микроскопом не выявил изменений микроструктуры, однако предел прочности при изгибе изделий существенно увеличился и при 1200 °C составил 25,8 Н/мм<sup>2</sup>. Изделия были рекомендованы ТНК «Казхром» для испытания в своде ферросплавной печи в качестве альтернативы высокоглиноземистым огнеупорам зарубежных производителей.

Для сравнительной оценки стойкости изделия марки DALMACR 50S25 были установлены рядом с серийно используемыми высокоглиноземистыми огнеупорами на двух участках свода печи: в районе газохода со стороны первой шлаковой летки и в районе второго взрывного клапана со стороны второй шлаковой летки. Испытания показали, что на участке района газохода стойкость изделий марки DALMACR 50S25 выше, чем у серийных (износ серийных корундомуллитовых изделий составил 34 % от первоначальной толщины). Кроме того, опытные изделия на этом участке практически не изнашиваются, а в районе второго взрывного клапана находятся на одном и том же уровне.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

#### СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ КОКСОВОЙ СТРУКТУРЫ ОГНЕУПОРОВ СОСТАВА $MgO-C$

(✉)

E-mail: tyarushina@magnezit.com

© К. т. н. **Т. В. Ярушина** (✉), к. т. н. **М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин**  
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Служебные свойства оксидоуглеродистых изделий находятся в прямой зависимости от структуры и свойств коксового каркаса, образующегося при карбонизации фенолоформальдегидного связующего с минеральным наполнителем. Формирование коксовой структуры основано в первую очередь на адгезии полимеров к поверхности наполнителя и находится в тесной зависимости от содержания в них функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, полиамидных или нитрогрупп). Решающее влияние на адгезионную прочность фенолоформальдегидных смол к поверхности твердых тел оказывают гидроксильные группы, обеспечивающие, в том числе, ее смачивание.

Для всех исследованных твердых поверхностей общим является тот факт, что эти поверхности покрыты слоем кислорода в основном за счет адсорбции либо окисления. Адсорбция кислорода на графите на воздухе при комнатной температуре и выше неоднократно подтверждалась экспериментально. Смачиваемость и адгезия в оксидоуглеродистых системах должны, очевидно, определяться установлением связей между кислородом твердой поверхности и гидроксильными группами смолы. Потеря ги-

дроксильных групп при деструкции смолы приводит к ухудшению смачиваемости.

Снижение прочности углеродистого каркаса при карбонизации и разрыхление его структуры обусловлено окислением углеродистого полимера кислородом, адсорбированным поверхностью, а также продуктами дегазации и декарбонизации наполнителя. Для снижения доли кислорода, адсорбированного поверхностью наполнителя, матрицу огнеупора обработали в установке активации процессов во вращающемся электромагнитном поле и с ее использованием были изготовлены на промышленном прессе HPF-IV-2000 модельные (в форме кирпича нормального размера 230×115×65 мм) образцы периклазоуглеродистых изделий с содержанием углерода 2 и 10 %. Опыт показал, что в обоих случаях использование обработанной во вращающемся электромагнитном поле матрицы значительно повлияло на важнейшие физико-технические свойства изделий как после термообработки, так и после коксования при 1000 °C. Предел прочности при сжатии низкоуглеродистых образцов после термообработки увеличился от 58,9 до 74,0 Н/мм<sup>2</sup>, при изгибе на холоде — от 16,3 до 19,7 Н/мм<sup>2</sup>. Предел прочности при сжатии

образцов с содержанием углерода 10 % после термообработки увеличился от 44,3 до 50,0 Н/мм<sup>2</sup>. После коксования физико-технические свойства образцов также изменились: увеличилась высокотемпературная прочность при изгибе в диапазоне от 20 до 1400 °С, причем с тенденцией повышения с ростом температуры; снизились показатели относительного удлинения и ТКЛР в диапазоне 20–1500 °С.

Обработка матричной части шихты во вращающемся электромагнитном поле улучшает адгезию

фенолоформальдегидной смолы к ее поверхности, что позитивно влияет на прочность и специфическую эластичность коксовой структуры огнеупоров состава MgO–C как с ультранизким содержанием углерода (2 %), так и с содержанием углерода 10 %. При значительном повышении предела прочности при сжатии и изгибе после термообработки и коксования при 1000 °С наблюдается эффект снижения относительного удлинения и ТКЛР, а следовательно, термостойкость и коррозионная стойкость изделий возрастают.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: tyaruslina@magnezit.com

### ЗАВИСИМОСТЬ СТОЙКОСТИ MgO–C-ОГНЕУПОРОВ ШЛАКОВОГО ПОЯСА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ ОТ КОЛИЧЕСТВА РАСКИСЛЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ ФЕРРОМАРГАНЦА

© К. Т. Н. Т. В. Ярушина (✉), К. Т. Н. М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, А. О. Мигашкин  
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

При любом способе производства стали (конвертерном, электросталеплавильном или мартеновском) в процессе плавки при выгорании примесей шихты происходит постепенное повышение содержания кислорода в жидком металле. В конце окислительного периода плавки оно определяется преимущественно концентрацией углерода: максимальное содержание кислорода достигается при низком содержании углерода. Задача операции раскисления жидкого металла — снижение концентрации в нем растворенного кислорода и, по возможности, полное удаление продуктов раскисления. Оставшийся в металле в неактивной форме кислород в гораздо меньшей степени ухудшает свойства готовой стали.

Наиболее распространен способ осаждающего раскисления, при котором снижение концентрации растворенного в жидком металле кислорода достигается связыванием его элементами-раскислителями (Mn, Si, Ti, Zr, Al, Ca и др.), обладающими большим сродством к кислороду, чем железо. Находясь в расплавленном металле, раскислители легче вступают в химические соединения с кислородом, благодаря чему отбирают кислород от оксидов железа и будучи нерастворимыми в стали, или обладая ограниченной растворимостью, в виде оксидов всплывают на поверхность ванны, присоединяясь к шлаку. Большинство раскислителей (например, марганец, кремний и титан) вводят не в чистом виде, а в виде сплавов с железом — ферросплавов. Алюминий применяется в виде металлического порошка, ферроалюминия или в составе комплексных сплавов, содержащих несколько элементов раскислителей, например в сочетании с кремнием, кальцием и др. Наиболее дешевым и чаще всего применяемым раскислителем является ферромарганец.

Устойчивость периклазоуглеродистых (ПУ) изделий к воздействию ферромарганца определяли статическим (тигельным) методом по глубине и площади пропитки в процессе высокотемпературного обжига при 1650 °С в восстановительной среде. Опыт показал, что механизм взаимодействия огнеупора с корроди-

ентом заключается в проникновении расплава в слой огнеупора на глубину около 1,5 мм и взаимодействии его с графитом и периклазом. В зоне пропитки повсеместно присутствовали включения ферромарганца, а также марганецсодержащие монтичеллит и форстерит. По данным микрозондового анализа РЭМ, степень насыщения периклаза ионами марганца в пересчете на MnO составила до 5 %. Графит в зоне пропитки отсутствовал.

В результате мониторинга службы ПУ-изделий производства Группы «Магнезит» в течение года на одном из предприятий черной металлургии, применяющем для раскисления стали соединения марганца (ферромарганец, ферросиликомарганец, марганец металлический), установлено, что существует зависимость стойкости MgO–C-огнеупоров шлакового пояса сталеразливочных ковшей от количества раскисляющей добавки. Так, при прочих равных условиях увеличение количества добавки марганца в 1,1 раза от номинала приводит к снижению стойкости футеровки на 10–11 %, при увеличении количества добавки в 1,2 раза — на 16–17 %. Увеличение количества добавки марганца в 1,4 раза приводит к снижению стойкости футеровки на 18–20 %.

При применении в качестве раскислителя стали ферромарганца кристаллы MgO матрицы огнеупора поглощают оксиды железа и марганца из жидкой фазы шлака с образованием твердого раствора типа (Mg·Fe·Mn)O. При этом они увеличиваются в размерах и легко вымываются в шлак. Коррозии подвержены также частицы углеродной составляющей изделий, в первую очередь коксовой структуры, по схеме:  $(\text{Fe})\text{MnO} + \text{C} \rightleftharpoons (\text{Fe})\text{Mn} + \text{CO}$ .

Футеровка сталеразливочных ковшей на данном предприятии подвергается воздействию агрессивного шлака весьма переменного состава. Известно, что если первоначальная композиция шлака не насыщена MgO, то футеровка из ПУ-изделий подвергается интенсивной коррозии в результате растворения MgO. Используя эмпирические модели Шурмана и Колма, Парка и

Ли, Квонга и диаграммы Преториуса – Карлайла, рассчитали концентрацию  $\text{Bi}$  насыщения шлака  $\text{MgO}$  — соотношение между огнеупорными оксидами  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и флюсующими оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ . Расчеты показали, что даже без добавки раскислителей коррозионный потенциал шлака на предприятии довольно высок:  $\text{B2}$  составляет около 3,23,  $\text{B3}$  2,13,  $\text{B4}$  2,23,  $\text{B5}$  2,22. При добавлении раскислителя-ферромарганца коррозионный потенциал шлака существенно возрастает:  $\text{B2}$  снижается до 1,66–2,11,  $\text{B3}$  до 1,12–1,25,  $\text{B4}$  до 1,46–1,57,  $\text{B5}$  до 0,76–0,98. Усугубляющим факто-

ром коррозионного износа является попадание шлака в сталеразливочный ковш при выпуске металла из сталеплавильного агрегата. Эти шлаки характеризуются довольно высоким содержанием  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$ , а также затрудняют наведение высокоосновного шлака в агрегате ковш-печь.

Минимизация коррозионного потенциала шлака и увеличение срока службы  $\text{MgO}$ – $\text{C}$ -огнеупоров возможны за счет снижения доли раскислителей стали до номинала и добавления в расплав необходимого количества  $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$ .

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

## МОНОЛИТНАЯ ФУТЕРОВКА ГОРНА ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ ИЗ БЕСЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ МАРКИ МЕТРПМР® КОМПАНИИ MAGNESCO/METREL

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)  
egoncharov@magnesco-metrel.com

© Э. В. Гончаров (✉)  
Компания Magnesco/Metrel, Inc., Эддисон, Иллинойс, США

Альтернативой традиционной футеровке доменных печей (ДП) из углеродистых блоков является монолитная футеровка горна из бесцементных бетонов марки Метрпмр. Подтверждено на практике, что такая футеровка с исключительными эксплуатационными характеристиками обладает более продолжительным сроком службы, чем традиционная перефутеровка углеродистыми блоками, обеспечивает экономию капитальных затрат (на материалы и монтаж) и значительно сокращает простои ДП. Бесцементные огнеупорные бетоны марки Метрпмр на коллоидно-кремнеземистой (золь-гель) связке устойчивы ко всем видам механизмов химического износа углеродистых изделий, включая микро-, супермикро- и ультрасупермикропористые. Ниже приведены проблемы перерождения и износа футеровки горна ДП из углеродистых блоков и из бетона марки Метрпмр.



Таким образом, монолитная футеровка Метрпмр для горна ДП устойчива к воздействию жидкого чугуна и шлака и является идеальной заменой традиционной футеровки из углеродистых блоков.

### Футеровка из углеродистых блоков

- Требуется охлаждения до температуры ниже 400 °С для устранения потерь от окисления углерода и образования в футеровке «кратовых дыр»
- Требуется охлаждения (ниже 600 °С) для устранения воздействия  $\text{CO}$  и разрушения углеродной структуры («разбухание» и потеря теплопроводности)
- Требуется охлаждения (ниже 800 °С) для устранения воздействия щелочей и цинка
- Требуется охлаждения (ниже 1150 °С) для устранения потерь от растворения при воздействии на углерод ненасыщенного жидкого чугуна
- Хрупкие микро- и супермикропористые огнеупоры склонны к растрескиванию, что может привести к проникновению жидкого чугуна и прорыву горна. Кроме того, межблочные стыки в футеровке стен горна могут создавать зазоры между горячей и холодной поверхностями футеровки
- Футеровка стен горна толщиной примерно более 800 мм не может эффективно охлаждаться из-за отсутствия необходимой компенсации дифференциального теплового расширения

### Футеровка бетоном Метрпмр

- Не требует охлаждения вплоть до максимальной рабочей температуры 1700 °С
- Не подвергается воздействию  $\text{CO}$  и перерождению
- Не требует охлаждения вплоть до максимальной температуры 1700 °С
- Не подвергается износу при прямом контакте с жидким чугуном
- Обладает небольшим тепловым расширением при нагреве, поэтому любые усадочные трещины остаются плотно закрытыми при достижении рабочей температуры. Кроме того, может пластично деформироваться, приспосабливаясь к любому тепловому расширению
- Толщина футеровки подобрана таким образом, чтобы при достижении теплового равновесия на ее горячей поверхности формировался защитный слой гарнисажа

## ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ФУТЕРОВКИ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ НА СЕВЕРСКОМ ТРУБНОМ ЗАВОДЕ



E-mail: ZhilinAM@stw.ru

© К. Э. н. М. В. Зуев<sup>1</sup>, к. т. н. А. В. Мурзин<sup>1</sup>, Л. В. Зубаков<sup>1</sup>, А. М. Жилин<sup>1</sup> (✉), Р. Н. Булатов<sup>2</sup><sup>1</sup> АО «Северский трубный завод», г. Полевской Свердловской обл., Россия<sup>2</sup> RHI Magnesita, Вена, Австрия

Результаты эксплуатации ДСП-135 в период 2008–2021 гг. В 2008 г. на Северском трубном заводе (СТЗ), входящем в состав ПАО ТМК, была введена в эксплуатацию дуговая сталеплавильная печь ДСП-135. Проектирование и поставку основного оборудования печи осуществляла компания SMS Demag, Германия. Основные технические характеристики ДСП-135: номинальная вместимость по выпуску 135 т (+25 т «болото»), мощность трансформатора 110 МВ·А, выпуск эркерный.

После запуска ДСП в октябре 2008 г. ее начальная стойкость составила 381 плавку, центральной части свода 100–200 плавков, комплекта огнеупоров для эркерного отверстия 60 плавков. Применение качественных огнеупоров, использование современных технологий обслуживания футеровки и внедрение автоматизации управления технологическим процессом выплавки обеспечили планомерный рост стойкости всех элементов футеровки ДСП. К настоящему моменту установлен рекорд стойкости футеровки стен — 2502 плавки (127 сут), стойкость центральной части свода достигла 1100–1200 плавков, огнеупоров для эркерного отверстия 200 плавков.

*Основные положения стабилизации стойкости огнеупоров футеровки ДСП-135.* Дизайн футеровки ДСП-135 разработан совместно с техническими представителями фирмы RHI AG. В качестве набивного материала подины применяется масса марки Ankerharth NN25, в качестве формованных изделий — изделия марки Ancarlon на синтетической углеродистой связке, для формирования откосов — набивная масса Ankerharth SB25, которая позволяет выводить острый откос. Набивной массой Ankermix выполняется защита медных холодильников под горелками. При эксплуатации печи использованы известные приемы горячего ремонта футеровки: подача огнеупорных материалов к месту локального ремонта подины мешками и лотками, ремонт откосов лотками, заправка откосов и шлакового пояса бросковой машиной, торкретирование. Для заправки печи применена заправочная масса марки Ankerfrit, обеспечивающая надежное спекание с материалом подины, для торкретирования — роботизированный торкрет-манипулятор с применением торкрет-массы Ankerjet.

Для защиты огнеупоров стен печи и формирования гарнисажа особое внимание уделяется поддержанию оптимального состояния откосов и химического состава конечного печного шлака. Для снижения агрессивного воздействия шлака на огнеупоры производится насыщение начальных шлаков MgO путем введения магнезиальных добавок типа Магма (магнезиальный флюс) предприятия «Северский огнеупор» с расходом 8–9 кг/т стали. Это обеспечивает концентрацию MgO в конечном шлаке в диапазоне 8–10 %.

*Основные технико-технологические решения, направленные на дальнейшее повышение стойкости огнеупоров футеровки ДСП-135.* Применение высококачественных огнеупоров, контроль горячего ремонта и ухода за футеровкой позволили не только повысить стойкость футеровки печи от 381 до 1952 плавки (в 2019 г.), но и создать основу для внедрения современных технологических подходов и технических решений, повысив тем самым эффективность технологического процесса выплавки в целом.

- В 2020 г. на печь были установлены новый регулятор позиционирования электродов MeltExpert компании Primetals Technologies Germany, GmbH, а также система автоматического вдувания углерода (угольной пыли) в печь для наведения вспененного шлака (FSM). Отличительные характеристики регулятора — его быстроедействие и приспособляемость под условия ведения плавки. С учетом показаний электрической цепи в автоматическом режиме происходит управление подъемным устройством каждого из электродов в процессе плавки, что позволяет обеспечить оптимальную длину дуги и, соответственно, снизить удельный расход электроэнергии и время под током, а также негативное влияние на огнеупорные изделия.

- Во второй половине 2020 г. проведена замена на трех газокислородных горелок и инжекторов на устройства нового типа, дизайн которых был разработан совместно с НТП АКОНТ. Новые устройства представляют собой модульные газокислородные горелки, объединенные с инжектором в общем кессоне. Преимущество модульных устройств — возможность вдувания угольной пыли непосредственно в реакционную зону. Горелки выполнены по типу «труба в трубе»: во внешние трубы подается газ и кислород на горение, во внутреннюю — технологический кислород. Кислород расходуется на окислительные реакции. Расход кислорода на горение газа и на «копье» регулируется независимо, что позволяет настроить оптимальный расход кислорода для протекания окислительной реакции с угольной пылью, вдуваемой через инжектор непосредственно в реакционную зону. Этим достигаются ускорение наведения вспененного шлака и экранирование излучения дуг. Вспенивание шлака и поддержание его во вспененном состоянии происходит в полуавтоматическом режиме с помощью специальной программы управления. Управление расходом угля происходит на основе расчета индекса вспененности, который непрерывно рассчитывается и прогнозируется программой, исходя из гармоник токового сигнала. Коррекция индекса вспененности производится изменением расхода угольной пыли на каждой линии вду-

вания с помощью регулировки положения задвижек, установленных в газопроводе вдувания угля.

- Внедрение автоматизации позволило разработать и применить новый эффективный газокислородный режим, учитывающий изменения плотности кислорода и газа при сезонном изменении температуры окружающей среды.

В результате внедрения комплекса технико-технических мероприятий достигнута рекордная стойкость футеровки стен ДСП, а также сокращены количество ремонтов для замены подины от 4 до 3 в год, время плавки под током на 2,8 %, удельный расход электроэнергии на 2,0 % и угля в печь на 22 % при сохранении окисленности на требуемом уровне.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: dmitriy.ryabyi@gir.ua

## РАЗРАБОТКА МАГНЕЗИАЛЬНОЙ САМОРАСТЕКАЮЩЕЙСЯ МАССЫ GIR-RB-X ДЛЯ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА

© Г. Г. Немсадзе<sup>1</sup>, Р. А. Джоджуа<sup>1</sup>, д. т. н. А. Н. Смирнов<sup>2</sup>, Д. В. Рябый<sup>2,3</sup> (✉), К. Н. Шарандин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ПАО «ЭНВИКИФ» «General Investment Resources», Киев, Украина

<sup>2</sup> Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН, Киев, Украина

<sup>3</sup> «GIR-Engineering», Ltd, г. Днепр, Украина

Наиболее перспективной альтернативой торкретированию и раздувке шлака азотом, не требующей специального оборудования и подготовки персонала, является подварка саморастекающимися магнезиальными массами. Горячий ремонт футеровки методом подварки выполняется следующим образом: после слива продуктов плавки конвертер кантуется в сторону слива или завалки в зависимости от зоны износа. Подварочная масса забрасывается на ремонтируемый участок вручную либо из ломозавалочного совка. За счет своих «текучих» свойств в температурном интервале спекания масса равномерно заполняет зону износа. После выдержки (10–20 мин) материал спекается в прочный огнеупорный конгломерат и приваривается к футеровке с образованием так называемой «латки» – подварки.

На основании доступной отечественной сырьевой базы специалистами компании «GIR-Engineering» разработана рецептура саморастекающейся подварочной, магнезиальной массы марки GIR-RB-X. Основными качественными показателями разработанной массы GIR-RB-X являются:

- гранулометрический состав, подобранный таким образом, чтобы обеспечить максимально плотную укладку зерновой составляющей после спекания;

- химический состав; содержание MgO 75–85 мас. % (на прокаленное вещество) для обеспечения максимальной эрозионной и коррозионной стойкости после спекания;

- смесь органических и неорганических смол, кислот и солей для обеспечения жидкоподвижности массы в заданном интервале температур, регулирования времени спекания массы и придания ей заданной механической прочности.

Для проверки и оптимизации физико-химических свойств подварочной массы была разработана методика оценки с применением печи роторного типа, включающая три основных этапа: подготовку огнеупорных образцов для подварки; заполнение ремонтной массой зоны опережающего износа; испытание эрозионной и коррозионной стойкости.

После качественной оценки поведения подварочной массы, степени ее адгезии к периклазоуглеродистому огнеупору, длительности спекания и коррозионно-эрозионной устойчивости массы печь охлаждали до комнатной температуры, проводили демонтаж футеровки и отбирали пробу навески спеченной массы с поверхности огнеупора. На подготовленных образцах подварки — конгломерата на лабораторном прессе измеряли предел прочности при сжатии, который составил 38,5 МПа, что удовлетворяет производственным требованиям. На основании полученных экспериментальных результатов на производственной площадке компании «GIR-Engineering» на линии по производству сухих смесей, включающей шнековую систему подачи и автоматического дозирования Siemens, а также смесители фирмы Eirich, было организовано серийное производство подварочной массы.

Подварочная масса внедрена на нескольких предприятиях:

- На ДМК проведены испытания массы в 250-т конвертерах. По результатам проведенных испытаний подварочная масса обеспечила удельный расход на уровне 0,089 кг/т при нормативном расходе 0,092 кг/т. Масса рекомендована к использованию в условиях ПАО ДМК и поставляется на базовой основе;

- В конвертерном цехе МК «Азовсталь» проведены испытания массы в 350-т конвертерах. Стойкость подварочного слоя составила 30 плавов. Масса марки GIR-RB-X рекомендована к использованию в условиях МК «Азовсталь» на базовой основе;

- В конвертерном цехе ММКИ проведены испытания на 160-т конвертерах. Стойкость подварочного слоя составила 14 плавов (при требуемых 8 плавках).

На сегодняшний день компания «GIR-Engineering» располагает возможностями серийного производства и поставок подварочной массы марки GIR-RB-X в количестве 80–100 т в месяц. Развитая транспортная сеть обеспечивает доставку продукции на все предприятия горно-металлургического комплекса Украины с кислородно-конвертерным производством, а также в страны ближнего зарубежья.



E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Словиковский, А. В. Гуляева** (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Разработаны конструкции стен и сводов агрегатов цветной металлургии, работающих в наиболее тяжелых условиях. Предложено устанавливать в кладку водоохлаждаемых медных кессонов в виде глиссажных труб. Испытания футеровки на Алмалыкском металлургическом комбинате (г. Алмалык, Узбекистан) в агрегате кислородно-факельной плавки, на Кировградском медеплавильном заводе (г. Кировград) показали увеличение стойкости футеровки в 1,8–2,0 раза. Для увеличения стойкости свода и стен в районе шлакового пояса установлены водоохлаждаемые глиссажные трубы, выполненные из меди, размерами 65×65 мм и диаметром внутреннего отверстия 30 мм. Глиссажные трубы обеспечивают высокую стойкость элементов футеровки, а также дают возможность использовать тепло охлаждаемой воды.

Сущность испарительного охлаждения состоит в использовании скрытой теплоты парообразования для отвода тепла от охлаждаемых элементов печей и в замене охлаждающей холодной воды кипящей, коэф-

фициент теплопередачи которой значительно выше, чем холодной. Тепло, отбираемое охлаждающей водой, затрачивается на ее испарение. Применение испарительного охлаждения для защиты футеровки является перспективным, использование глиссажных труб безопасно при их повреждении, так как объем воды или пара в них небольшой. Глиссажные трубы уменьшают потери тепла через свод. Их применение позволяет обеспечить фактически неограниченную стойкость огнеупора, а также снизить общую температуру сводов и, следовательно, замедлить процесс взаимодействия футеровки с продуктами возгонов, уменьшить проникновение газов в поры огнеупора. Кроме того, происходит меньше разрушение и скалывание огнеупора. Применение глиссажных труб повышает стойкость футеровки в 2–2,5 раз. Авторами предложено использовать глиссажные трубы, понижающие температуру службы кладки, в сводах и стенах РТП, в печах кислородно-факельной плавки, мартеновских печах.



# 2021



**ПОЛУЧИТЕ  
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ  
ИНФОРМАЦИЮ!**

**Подписаться на журнал  
можно в издательстве  
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 1050 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mail [ognemet@mis.ru](mailto:ognemet@mis.ru)

**Адрес издательства:**  
119991, Москва,  
Ленинский проспект,  
д.4 (п/я 217)  
Телефоны:  
(495) 955-01-82,  
(495) 955-01-83

**Подписку можно также оформить  
через агентство ООО «Урал-Пресс»:**  
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)



УДК 666.762.8:669.162.212

Альберт Дж. Джермейко (✉)

Компания Magneco/Metrel, Inc., г. Эддисон,  
штат Иллинойс, США

## ЗАКАТ ЭРЫ РАБОЧЕЙ УГЛЕРОДИСТОЙ ФУТЕРОВКИ МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ?

Описываются технологии и материалы для монолитной футеровки наливного металлоприемника доменной печи, конструкция футеровки, а также преимущества/выгоды, получаемые от применения бетонов марки Metrapump на золь-гель связке по сравнению с традиционной углеродистой футеровкой, использование которой с ростом опыта успешной эксплуатации в наливном металлоприемнике в конечном итоге может подойти к концу.

**Ключевые слова:** доменная печь (ДП), металлоприемник, лещадь, рабочий слой футеровки, перефутеровка, химическая коррозия, гарнисаж, золь-гель связка, шоткретирование, углеродистая футеровка.

### ВВЕДЕНИЕ

Часто стоимость капитальных затрат на перефутеровку обычной доменной печи (ДП) составляет 80–100 млн долл. США в зависимости от объема работ. Кроме того, традиционная перефутеровка требует увеличенного времени простоя ДП, обычно от 45 до 60 сут или более. Кроме того, упущенная выгода за каждые сутки простоя типовой ДП производительностью 5000 т чугуна/сут может превышать 1 млн долл. США (~40 тыс. долл. США/ч). Это означает, что упущенная выгода, недополученная при проведении традиционной перефутеровки, составит примерно от 45 до 60 млн долл. США, а общая реальная стоимость ремонта футеровки и недополученной прибыли при остановке производства, как правило, может достигнуть от 125 до 160 млн долл. США.

Столь значительные финансовые затраты побудили мировых производителей чугуна искать альтернативные решения: периодические остановки ДП на планово-предупредительный ремонт для поддержания безопасной и непрерывной работы при максимальном коэффициенте использования, минимальные затраты на простой ДП и повышение эффективности производства. Однако исторически сложилось так, что метода быстрой и надежной замены и/или обновления изношенной футеровки, альтернативного обычной перефутеровке, за счет кратковременных остановок ДП на техническое обслуживание (который увеличил бы еще и срок службы футеровки), не существует.

В 2000 г. доменному производству были предложены

уникальные огнеупорные бесцементные материалы марки Metrapump на коллоидно-кремнеземистой (золь-гель) связке. С их применением можно было проводить быструю замену/восстановление футеровки ДП как ручным пневматическим шоткретированием (на холодных печах), так и роботизированным (на горячих печах). Легко перекачиваемые бетоны марки Metrapump обеспечивали восстановление изношенной/поврежденной футеровки до первоначального профиля в процессе коротких остановок ДП на плановое обслуживание. Предложенная технология материалов и метод их нанесения позволили значительно сократить длительность простоя ДП, минимизировать время на монтаж и термообработку, продемонстрировать исключительную стойкость футеровки с продолжительным сроком службы, увеличить коэффициент использования ДП и обеспечить возможность переноса перефутеровки на более поздний срок. В настоящее время на более 320 ДП по всему миру применили эту ставшую стандартной практику быстрого восстановления футеровки заплечиков, распара и шахты в процессе кратковременных остановок ДП на техническое обслуживание вместо обычной реконструкции [1].

Начиная с 2004 г. после пяти лет успешного опыта восстановления футеровки бетонами марки Metrapump их начали применять для замены и обновления сильно изношенной футеровки фурменной зоны и



Альберт Дж. Джермейко  
E-mail: AJDzermeyko@magneco-metrel.com

верха стен горна, используя метод пневматического шоткретирования или закачку/заливку «под шаблон». Когда эти материалы начнут применять для быстрого восстановления рабочего слоя углеродистой футеровки металлоприемника или в качестве «искусственного гарнисажа» для изоляции новой углеродистой футеровки, было лишь вопросом времени. Это было связано с тем, что по сравнению с углеродистыми материалами продукция марки Metpump с уникальными характеристиками была идеальной для рабочего слоя футеровки, обладая почти полной невосприимчивостью к любым процессам износа, происходящим внутри металлоприемника ДП.

### ПРЕДПОСЫЛКИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУТЕРОВКИ НАЛИВНОГО МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА

Примерно спустя два года после успешного применения материалов марки Metpump на зольгель связке в фурменной зоне их начали постоянно использовать для быстрого восстановления поврежденной/изношенной футеровки леток ДП. Затем после проведения шести успешных ремонтов футеровки фурменных зон на шести разных ДП по всему миру и большого количества футеровки леток огнеу-

порные бетоны марки Metpump впервые были применены для монолитного рабочего слоя футеровки горна.

### Первое применение бетона марки Metpump на золь-гель связке для рабочего слоя футеровки наливного металлоприемника

Впервые монолитная наливная футеровка горна была изготовлена из бетона марки Metpump в 2008 г. в новой ДП с рабочим объемом 5,500 м<sup>3</sup> и производительностью 14 тыс. т/сут [1]. На рис. 1 показан монолитный рабочий слой футеровки первого в мире наливного горна. Затем в 2009 г. после успешной ее эксплуатации бетон марки Metpump впервые применили для восстановления изношенной футеровки из углеродистых блоков ДП среднего размера, после чего ДП продолжила работу. На рис. 2, а показана изношенная футеровка из углеродистых блоков после ее зачистки и подготовки к восстановительной заливке, на рис. 2, б — новый рабочий слой футеровки горна из бетона марки Metpump после удаления опалубки перед восстановительным ремонтом методом шоткретирования.

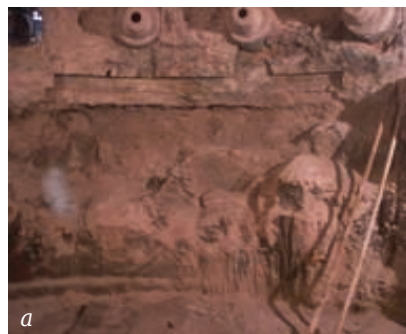
Затем через 2 мес после восстановления изношенной углеродистой футеровки на другой ДП малого объема с установленным «керамическим стаканом» произошел аварийный прорыв горна в зоне «слоновой

ноги» на стыке лещадки и стен горна после всего лишь двух лет эксплуатации ДП. На рис. 3, а показана футеровка стены после прорыва горна и зачистки места аварии. После консультации с доменщиками для ремонта футеровки было решено использовать бетон марки Metpump во время короткой промежуточной остановки ДП (рис. 3, б).

Спустя 1 мес в 2009 г. была введена в эксплуатацию вторая новая доменная печь с рабочим объемом 5,500 м<sup>3</sup> и производительностью 14 тыс. т с полностью монолитной наливной футеровкой горна, аналогичная показанной на рис. 1. Таким образом, менее чем за год с начала применения технологии монолитной футеровки было восстановлено четыре наливных горна. А по состоянию на октябрь 2018 г. на более 230 ДП по всему миру была успешно применена технология наливного горна, позволившая сэкономить денежные средства и время на ремонт ДП. Предлагаемая технология применяется при изготовлении новой футеровки металлоприемников ДП, восстановлении и защите углеродистой футеровки, при выполнении огнеупорного слоя искусственного гарнисажа бетоном марки Metpump, а также при проведении промежуточного ремонта рабочего слоя изношенной углеродистой футеровки или после аварийных прорывов горна.



**Рис. 1.** Искусственный гарнисаж футеровки горна ДП объемом 5500 м<sup>3</sup>, выполненный из бетона марки Metpump



**Рис. 2.** Подготовленная к восстановлению футеровка стен горна перед заливкой бетона марки Metpump (а) и футеровка после заливки бетона перед шоткретированием фурменной зоны (б)

### Дополнительные аспекты применения бетонов марки Metpump на золь-гель связке для монолитной футеровки наливного металлоприемника

Рабочий слой футеровки из бетона марки Metpump, устойчивый к расплавленным чугунам и шлаку, полностью изолирует и защищает теплопроводную углеродистую футеровку от воздействия жидких продуктов плавки в критической зоне жидкий чугун – углеродистый огнеупор. В то же время теплопроводная углеродистая футеровка эффективно охлаждает рабочий слой монолитной футеровки из бетона марки Metpump и обеспечивает формирование гарнисажа на горячей поверхности футеровки, который полностью герметизирует металлоприемник, продлевая тем самым срок его службы [2]. Однако, что наиболее важно, бетоны марки Metpump успешно применяли при кратковременных остановках ДП продолжительностью 1–3 недели для восстановления/ремонта работающей углеродистой футеровки, в которой произошел аварийный прогар горна или значительный износ, что в противном случае потребовало бы традиционной замены футеровки. Кроме того, технология выполнения футеровки бетоном марки Metpump зарекомендовала себя как надежная и больше, чем новая, продлевающая кампанию и являющаяся быстрой альтернативой традиционной перефутеровки металлоприемника [3].

Кроме того, во время ремонта/восстановления преждевременно изношенной/вышедшей из строя углеродистой футеровки стен горна было обнаружено, что часто остаточный слой углеродистой футеровки имеет сильное локальное растрескивание/перерождение, особенно вблизи аварийного прогара. А поскольку никаких предпосылок надвигающегося прорыва горна не было, о на-



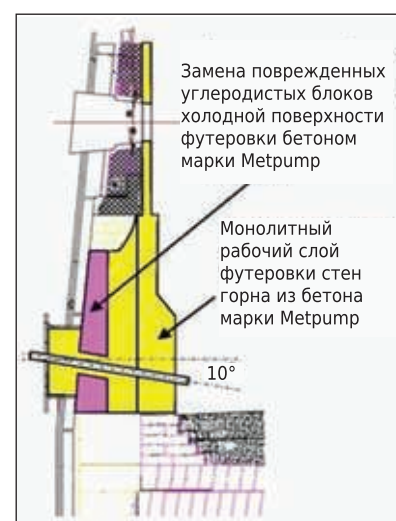
**Рис. 3.** Поврежденная футеровка стен горна до восстановления бетоном марки Metpump (а) и футеровка горна после заливки бетоном марки Metpump с верхней частью опалубки, оставленной на задувку, и с зашоткретированным стыком стен горна и дна лещади (б)

личии материалов для замены футеровки никто и не думал. Отсутствие подходящих углеродистых материалов для ремонта футеровки потребовало в таком случае применения бетонов марки Metpump, которые по своим свойствам соответствуют высокой теплопроводности углерода, обеспечивая успешную замену поврежденных зон углеродистой футеровки новой монолитной. На рис. 4 показан пример ремонта прорыва горна сектором примерно 30°. Холодная поверхность футеровки была выполнена методом заливки теплопроводного бетона марки Metpump для восстановления участка поврежденных/разрушенных углеродистых блоков стен горна, поскольку их замена была невозможной.

После положительного опыта применения теплопроводной монолитной футеровки из бетона марки Metpump для локального ремонта поврежденных углеродистых блоков некоторые заказчики начали заменять углеродистую футеровку на полностью монолитную футеровку из бетонов марки Metpump. На рис. 5 показан типовой пример наливной монолитной комбинированной футеровки, изготовленной из двух видов бетона марки Metpump (теплопрово-

дный и рабочий слою) без углеродистых материалов.

После успешного использования монолитной комбинированной футеровки стен горна при локальном ремонте летки, когда остаточный углерод был настолько сильно перерожден из-за растрескивания, что его пришлось полностью заменить, заказчик решил выполнить на двух заново перефутерованных доменных печах безуглеродистую комбинированную футеровку стен горна по всей окруж-



**Рис. 4.** Замена поврежденных углеродистых блоков холодной поверхности футеровки теплопроводным бетоном марки Metpump после прогара летки



**Рис. 5.** Безуглеродистая наливная комбинированная футеровка стен горна из бетонов марки Metrapump

ности (см. рис. 5). Эта футеровка была изготовлена шириной приблизительно 1 м между леткой и нижней частью фурменной зоны, а затем зашоткретирована на всю толщину материалом марки Metrapump на золь-гель связке. Такие комбинированные футеровки доказали свою эффективность и работоспособность, так как теплопроводность монолитной футеровки из бетона марки Metrapump аналогична теплопроводности типовой углеродистой футеровки.

Впоследствии в начале 2014 г. заказчик, который первым применил технологию наливного горна, изготовил комбинированную монолитную безуглеродистую футеровку металлоприемника ДП с диаметром горна 13 м, полностью состоящую из бетонов марки Metrapump взамен традиционной перефутеровки. Такая конструкция футеровки металлоприемника показана на рис. 6, а. Позже второй заказчик также изготовил аналогичную безуглеродистую комбинированную футеровку металлоприемника ДП с диаметром горна 13,4 м полностью бетонами марки Metrapump взамен традиционной перефутеровки. Конструкция футеровки показана на рис. 6, б.

Определяющие факторы выбора безуглеродистой комбинированной монолитной футеровки металлоприемника обеих ДП — минимизация затрат на простои ДП и капитальных вложений за счет исключения неизбежных при

традиционной перефутеровке дорогостоящих закупок, длительных поставок и монтажа углеродистых продуктов, а также быстрое изготовление монолитной футеровки, позволяющее продлить кампанию ДП и оптимизировать рентабельность производства.

## ЧТО ТАКОЕ ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СВЯЗКЕ?

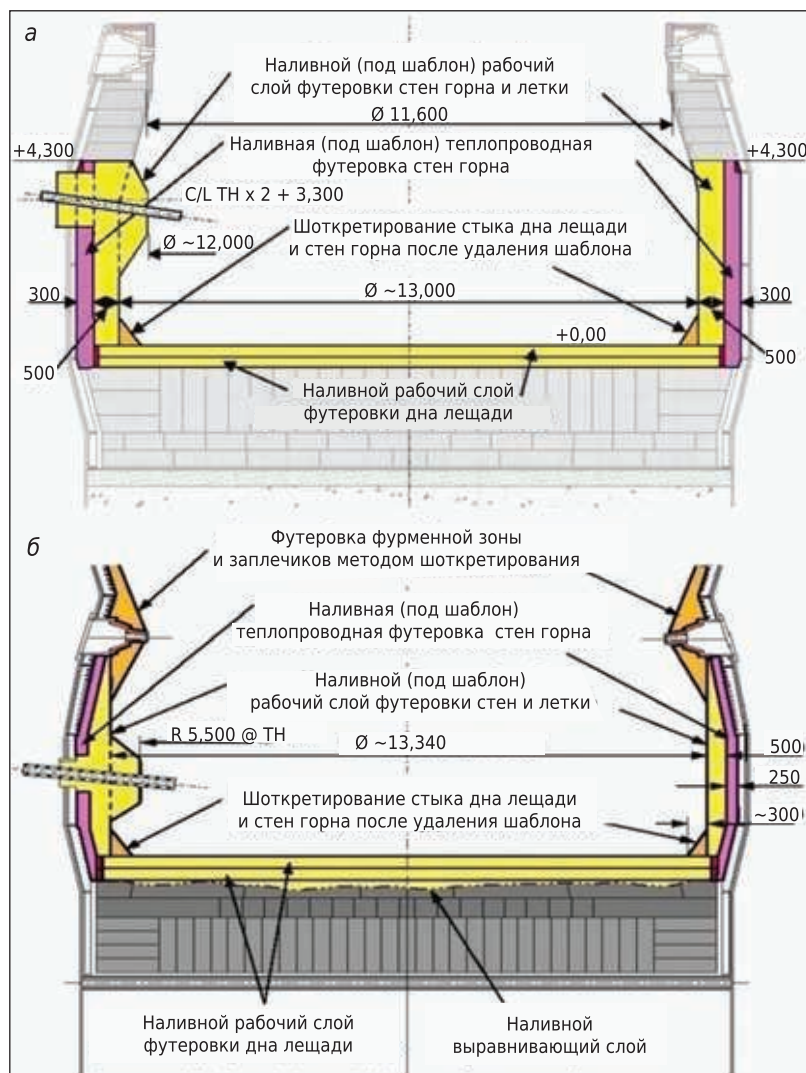
### Обзор продукта

Уникальная группа огнеупорных бетонов, в которых используется запатентованная бесцементная технология коллоидно-кремнеземистой (золь-гель) связки, была разработана для проведения легкой и быстрой заливки футеровки, а также ее термообработки. Это позволи-

ло значительно сократить длительность простоя и повысить коэффициент использования металлургических агрегатов, обеспечивая при этом превосходную стойкость футеровки. Огнеупорные бетоны марки Metrapump позволяют достичь исключительной долговечности футеровки ДП, обеспечить защиту средств производства, значительную экономию энергии и расхода топлива и, как следствие, повышение производительности с дополнительной прибылью.

### Компоненты продукта

Огнеупорные бетоны марки Metrapump на золь-гель связке состоят из двух-трех компонентов. Для изготовления футеровки методом заливки/закачки используют



**Рис. 6.** Безуглеродистая наливная комбинированная футеровка из бетонов марки Metrapump на золь-гель связке: а — первый вариант; б — второй вариант

два компонента: сухой гранулированный наполнитель, не содержащий кальцево-алюминатный цемент (САС), и (вместо воды) специальный коллоидный кремнезем (золь-гель связку). Оба компонента интенсивно перемешиваются для получения легко перекачиваемого огнеупорного раствора. При нанесении этого раствора на футеровку методом пневматического шоткретирования применяется также уникальный химический катализатор, не содержащий натрия, который инжeksiруется непосредственно в поток сжатого воздуха для инициализации быстрого схватывания раствора на футеруемой поверхности. Влажный огнеупорный раствор марки Metpump на золь-гель связке обладает хорошей адгезией и очень легко прилипает ко всем поверхностям, включая огнеупоры и металлы, уменьшая потери материала при отскоке, который, как правило, в среднем составляет 3–7 % в зависимости от конкретной марки материала и состояния футеруемой поверхности.

### **Преимущества использования продукта**

По сравнению с любыми низко- и ультранизкоцементными бетонами или огнеупорными изделиями бесцементные материалы марки Metpump на золь-гель связке обладают исключительной прочностью при высоких температурах, термостойкостью, пластичностью и устойчивостью против химического воздействия, обеспечивая при этом повышение срока службы футеровки. Прочность материалов марки Metpump на золь-гель связке при высоких температурах, как правило, в 3–4 раза выше, чем у обычных огнеупорных бетонов на цементной связке. Кроме того, бесцементные материалы, обладая высокой адгезией, прочно соединяются между собой или с другими неперерожденными остаточными огнеупорными материалами, предназначенными для дальнейшей эксплуатации,

даже при высокой температуре. Такая способность к высокой адгезии особенно благоприятна, поскольку бесцементные материалы не разлагаются при воздействии на них очень высоких температур в отличие от традиционных огнеупорных бетонов на цементной связке.

### **Преимущества продукта при термообработке**

Группа огнеупорных материалов марки Metpump на золь-гель связке обеспечивает максимально быструю термообработку футеровки, составляющую часто от одной трети до половины времени, требуемого для термообработки традиционными низкоцементными бетонами. Причина заключается в том, что материалы марки Metpump не содержат химически связанной воды и поэтому вся их физическая вода удаляется/испаряется при достижении температуры футеровки 100 °C в отличие от традиционных бетонов на цементной связке, футеровку которых необходимо последовательно нагревать до 560–620 °C для удаления химически связанной воды [4]. Следовательно, материалы марки Metpump не требуют длительных последовательных периодов выдержки температуры, характерных для бетонов на цементной связке. Это устраняет растрескивание футеровки при выходе из нее пара, окисление углеродистых изделий и, соответственно, позволяет значительно сократить график задувки ДП и сроки ее ремонта, а также увеличить коэффициент использования ДП.

### **Преимущества быстрого изготовления футеровки**

Материалы марки Metpump разработаны для быстрого изготовления футеровки методом закачки раствора без его разжижения, что может значительно сократить длительность проведения футеровочных работ и трудозатраты. Скорость заливки раствора достигает 10–20 т/ч в зависимости

от используемого оборудования. Кроме того, поскольку материалы марки Metpump на золь-гель связке не требуют разжижения при перекачивании (в отличие от всех традиционных бетонов на цементной связке), они очень стабильны по объему, устойчивы против усадки, а их огнеупорность полностью сохраняется даже при высоких температурах.

## **НЕДОСТАТКИ УГЛЕРОДИСТОЙ РАБОЧЕЙ ФУТЕРОВКИ МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА ДП**

### **Типы углеродистых материалов**

Ниже будут обсуждаться вопросы, касающиеся применения углеродистых огнеупоров в качестве футеровки металлоприемника ДП и позволяющие принять разумные решения при их выборе. Единого стандарта для обозначения имеющихся в продаже марок углеродистых материалов не существует. Каждый производитель имеет свои собственные технические условия и номенклатуру доступных марок материалов с определенными свойствами или для особых целей. В табл. 1 приведена сводная информация об углеродистых огнеупорах, используемых для футеровки элементов ДП, классифицированных по типу материала [5].

Как правило, углерод, полуграфитированный углерод и иногда полуграфит применяют в металлоприемнике ДП в качестве горячей поверхности рабочей футеровки (рабочего слоя), которая вступает в прямой контакт с жидким чугуном и шлаком. Графитированные изделия с очень высокой теплопроводностью обычно применяют в качестве арматурной футеровки, которая может обеспечить расширенный охват системы охлаждения футеровки, а для рабочего слоя футеровки не применяются, так как легко растворяются под действием насыщенного жидкого чугуна.

Таблица 1. Типы углеродистых огнеупоров, состав и температура службы

| Классификация материала       | Температура службы, °С | Состав                      | Связка                    |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Аморфный углерод              | 800–1400               | Углерод                     | Карбонизация              |
| Тип микропористого углерода   | 1000–1400              | Углерод + другие компоненты | »                         |
| Горячепрессованный углерод    | ~ 1000                 | Углерод                     | »                         |
| Электрографит                 | 2400–3000              | Электрографит               | Графитизация              |
| Полуграфит                    | 800–1400               | »                           | Карбонизация              |
| Горячепрессованный полуграфит | ~ 1000                 | »                           | »                         |
| Полуграфитированный углерод   | 1600–2200              | Полуграфитированный углерод | Полуграфитизация углерода |

### Поведение углеродистых материалов [6]

Углеродистые огнеупоры ведут себя иначе, чем традиционные, главным образом потому, что являются теплопроводными материалами, а не теплоизоляционными. Общепринятое определение огнеупора — жаропрочный керамический материал. Таким образом, с технической точки зрения углеродистые материалы, используемые в качестве футеровочных, на самом деле не являются огнеупорными, хотя и обладают отличной теплопроводностью, стабильностью объема, стойкостью против химических воздействий и термоударов, что придает им ценность для применения в качестве огнеупоров. Тем не менее углеродистые материалы должны надлежащим способом охлаждаться для обеспечения длительного срока службы в футеровке ДП.

Все системы углеродистой футеровки работают как теплопроводные системы охлаждения, в отличие от классической футеровки, которая обычно представляет собой теплоизоляционную систему. Следовательно, с любой системой углеродистой футеровки необходимо использовать достаточное/правильное охлаждение для поддержания температур, которые должны быть ниже критической температуры реакции (КТР) каждого из механизмов химического воздействия, присутствующего в ДП (окисление воздухом и паром,

щелочами, цинком и СО, растворение углерода в жидком чугуне). Однако если сама углеродистая футеровка металлоприемника имеет слишком большую толщину, то углеродистые материалы будут находиться на большом расстоянии от системы водяного охлаждения и температура горячей поверхности футеровки будет повышаться, в результате чего могут произойти необратимое повреждение, перерождение углеродистого материала и, возможно, его растворение.

### Растворение жидким чугуном

Все углеродистые продукты футеровки растворяются под действием ненасыщенного жидкого чугуна независимо от того, являются ли они аморфным или полуграфитированным углеродом, полуграфитом, электрографитом или любыми другими видами специальных углеродов с разными добавками или имеют разную микропористую структуру (супер-, ультрасупер-, ультраультрасупермикропористую и т. д.). Скорость растворения тоже может быть разной у различных типов материалов, тем не менее, потери углеродистого материала будут происходить всякий раз, когда температура какого-либо участка углеродистой футеровки станет равной или превысит температуру затвердевания чугуна 1150 °С или когда «свежий» ненауглероженный жидкий чугун вступит в непосредственный контакт с углеродистой футеровкой.

Как правило, высокоглиноземистые, муллитовые и корундохромитовые огнеупоры часто используют в самом верхнем слое дна лещади в качестве защитной изнашиваемой/горячей поверхности футеровки стен горна («керамического стакана») для минимизации воздействия непосредственного контакта углерода или полуграфита с жидким чугуном. При этом создается непроницаемый изолирующий «тигель»/«термос», в котором может находиться жидкий чугун. Однако долговечность такого традиционного рабочего слоя футеровки горячей поверхности горна ограничена перерождением/разрушением углеродистой футеровки, располагающейся за ней. Поскольку углеродистая футеровка подвергается химическому воздействию из-за недостаточного охлаждения/растрескивания при воздействии тепловых и механических напряжений, вызванных неправильной компенсацией расширения углерода, это впоследствии приводит к прерыванию теплопередачи и повышению температуры футеровки с еще более усиливающимся химическим воздействием.

### Перерождение/разрушение от химического воздействия

Все материалы углеродистой футеровки подвергаются химическому перерождению/разрушению под воздействием щелочей, цинка, угарного газа, окисления водой и паром всякий раз, когда температура какого-то участка углеродистой футеровки будет достигать или превышать КТР, при которой начинается каждый из этих химических процессов, зависящих от температуры. Кроме того, скорость химического воздействия будет возрастать по мере того, как температура углеродистых частиц материала поднимется выше КТР каждого из механизмов химического воздействия. Однако механизмы воздействия щелочей, цинка и

угарного газа имеют верхний предел температуры реакции (ВПТР), при котором углеродистый материал становится слишком горячим, чтобы эти химические реакции могли продолжаться. Воздействия окисления и растворения не имеют ВПТР, и химическое воздействие продолжает безгранично усиливаться по мере повышения температуры материала. В табл. 2 приведены показатели КТР и ВПТР разных механизмов химического воздействия на футеровку ДП.

И химическое воздействие, и последующее перерождение/разрушение структуры углеродистого материала будут происходить каждый раз, когда температура какого-либо участка углеродистой футеровки будет достигать или превышать КТР каждого из механизмов химического воздействия. И будет продолжаться до тех пор, пока не достигнет ВПТР или пока футеровка полностью не переродится и не растворится в жидком чугуне. Такое химическое воздействие происходит независимо от состава и структуры углеродистого материала, однако скорость химического воздействия таких температурно-зависимых реакций для разных типов углеродистых материалов может быть неодинаковой.

Следует также отметить, что постоянный, непрерывный рост толщины углеродистой футеровки стен горна по вертикали в течение кампании ДП в результате ее непрерывного объемного расширения обусловлен отложением углерода

в микроструктуре углеродистого огнеупора в результате воздействия угарного газа, щелочи и цинка. Однако химические реакции с СО, щелочами и цинком, вызывающие такой рост углеродистой футеровки, зависят от температуры. Это означает, что если бы можно было поддерживать температуру углеродистой футеровки ниже КТР каждого из этих механизмов химического воздействия, то сами реакции не могли бы происходить. Таким образом, вопрос вертикального расширения (набухания) углеродистой футеровки будет полностью решен путем проектирования и устройства футеровки стен горна, охлаждаемой надлежащим образом, с учетом дифференциального теплового роста, устранения образования трещин и преград для передачи тепла и перерождения/разрушения углерода в результате химического воздействия. Таким образом, по всей толщине футеровки следует поддерживать температуру, которая будет ниже КТР, необходимой для перерождения/разложения углерода под воздействием СО, щелочей и цинка.

Однако наиболее важный момент заключается в том, что, поскольку все механизмы химического воздействия, которые в конечном итоге разрушают углеродистые материалы, являются температурно-зависимыми реакциями, единственный способ их предотвращения — контроль температуры углеродистой футеровки, которая никогда не

должна превышать КТР любого механизма химического воздействия.

## ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДИСТОЙ РАБОЧЕЙ ФУТЕРОВКИ МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА

### Особенности углеродистого материала и конструкции футеровки

Разработчику углеродистой футеровки металлоприемника ДП важно решать реальные задачи, препятствующие достижению проектных показателей работы и стойкости футеровки, а не ошибочно устранять симптомы, возникающие при возникновении проблем. Аналогия — прием аспирина от боли (симптом) при сломанной лодыжке (проблема). Аспирин только скрывает проблему, устраняя боль (симптом), но абсолютно не помогает для устранения источника проблемы, вызывающей симптом.

Один из примеров устранения симптомов вместо решения реальной проблемы при эксплуатации металлоприемника — постоянно увеличивать толщину стен горна от кампании к кампании (и это почти стандартная практика) в ответ на серьезный износ их футеровки. Особенно это относится к так называемой зоне «слоновой ноги» на стыке между дном лещади и стеной горна, в результате чего толщина стен металлоприемника может достигать 2 м и охладить такую футеровку практически невозможно. На самом деле анализ конструкции показывает, что

Таблица 2. КТР/ВПТР разных механизмов химического воздействия на футеровку ДП в зависимости от температуры

| Компонент химического воздействия | Аморфный углерод | Горяче-прессованный углерод | Микропористый углерод | Полуграфит горячего прессования | Графит с низким содержанием железа | Стандартный графит |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Щелочь (K, Na)                    | 850/1100         | 1100/1150                   | 900/1100              | 1100/1150                       | 900/1100                           | 850/1100           |
| Цинк                              | 860/1150         | 1100/1150                   | 900/1100              | 1100/1150                       | 900/1100                           | 850/1100           |
| Угарный газ (CO)                  | 400/750          | 450/750                     | 400/750               | 450/750                         | 650/750                            | 450/750            |
| Пар (потеря 1 % объема за 24 ч)   | 400/*            | 400/*                       | 400/*                 | 400/*                           | 500/*                              | 450/*              |
| Жидкий чугун                      | 1150/*           | 1150/*                      | 1150/*                | 1150/*                          | 1150/*                             | 1150/*             |
| * Нет ВПТР.                       |                  |                             |                       |                                 |                                    |                    |

основной причиной серьезного износа огнеупора в зоне «слоновой ноги» является сочетание факторов, связанных с проектированием и конструкцией футеровки стен горна:

- слишком большая толщина футеровки для охлаждения стенок горна ниже КТР механизмов химического воздействия (Na, K, Zn, CO, окисление, шлак);

- невозможность компенсировать круговое, вертикальное и радиальное тепловое расширение углеродистой футеровки, приводящее к сильному растрескиванию и «защемлению» сколов огнеупоров, что, соответственно, нарушает их целостность и эффективную теплопередачу при проникновении расплавленного материала;

- невозможность устранения серьезных дифференциальных механических и тепловых напряжений, возникающих внутри углеродистой футеровки, что приводит к сильному растрескиванию огнеупора, прерыванию теплообмена и, как следствие, к усиленному износу огнеупора;

- слишком высокая толщина футеровки, препятствующая охлаждению горячей поверхности стенок до температуры ниже 1150 °С — температуры затвердевания жидкого чугуна, не позволяет достичь теплового равновесия и подвергает углеродистую футеровку постоянному износу и растворению жидким металлом независимо от ее микропористой структуры;

- слишком толстая футеровка, склонная к растрескиванию, неспособна изолировать границу чугун – углерод, обуславливает ее износ/перерождение и потерю «массы в зависимости от времени» до тех пор, пока не произойдет аварийный прорыв горна или преждевременное завершение кампании ДП.

Тем не менее устранение симптома этих проблем (износ футеровки) пытаются решить

еще большим увеличением толщины углеродистых стенок вместо исправления фактических проблем; сами источники проблем не рассматриваются, не учитываются и не исправляются. И, как следствие, эти нерешенные проблемы будут возникать в новой, еще более толстой футеровке, еще более остро, чем это было с предыдущей неверно спроектированной футеровкой.

Дело в том, что сильно потрескавшаяся, слишком толстая и неэффективно охлаждаемая углеродистая футеровка не обеспечивает необходимую передачу тепла или вообще препятствует ей. Неспособность к охлаждению футеровки приводит к разложению углерода, которое при повышении температуры углерода только усиливается, ускоряя процесс его разложения. Это еще больше повышает температуру горячей углеродистой поверхности, часто до температуры жидкого чугуна. К сожалению, ошибочное устранение симптома вместо решения реальной проблемы только продлевает период, пока износ/потеря еще более толстой футеровки стенок горна не достигнет критического состояния.

### **Не следует ожидать, что структура углеродистого материала преодолит недостатки слишком толстой и плохо охлаждаемой футеровки**

Другой пример решения симптома проблемы углеродистой футеровки металлоприемника вместо решения самой проблемы — применение углерода с микропористой структурой в попытке компенсировать недостатки, обусловленные повышенной толщиной футеровки. Недостаточное охлаждение футеровки и отсутствие компенсации дифференциального теплового расширения будут приводить к тому, что, находясь под напряжением, микропористая углеродистая футеровка будет подвергаться многочис-

ленному растрескиванию, нарушая теплопередачу. Затем это приведет к усиленному химическому воздействию на углеродистый материал, характеристики которого, в конечном итоге ухудшатся и он будет растворен в результате проникновения ненасыщенного жидкого чугуна. А, как известно, продукты с микропористой структурой обладают высокой прочностью и высоким модулем упругости, что указывает на их хрупкую структуру, склонную к растрескиванию.

Кроме того, микропористая структура углеродистого материала не может предотвратить растворение углерода ненасыщенным жидким чугуном; она только немного замедляет этот процесс. На самом деле, до тех пор, пока любой микропористый углерод постоянно подвергается воздействию ненасыщенного жидкого чугуна, он будет растворяться. И это только лишь вопрос времени. Поэтому исходные микропористые материалы после износа заменялись супермикропористым углеродом, а затем ультрасупер-, ультраультрасупермикропористым и т. д. Но, согласно химическим законам, ненасыщенный чугун растворяет любой углеродистый материал при его температуре от 1150 °С или выше. Тем не менее растворение углерода — это тоже химическая реакция, зависящая от температуры, поэтому растворение остановится или даже никогда не начнется, если температура углеродистого материала поддерживается на уровне ниже 1150 °С.

Таким образом, проблему слишком толстой футеровки стенок горна, горячая поверхность которой располагается слишком далеко от системы охлаждения, следует решать путем создания термоэффективной футеровки оптимальной толщины. Такая футеровка будет обеспечивать соответствующую компенсацию теплового расширения для минимизации напряжений и устранения рас-

трескиваний. В совокупности это позволяет достичь теплового равновесия внутри футеровки за счет образования на ее горячей поверхности гарнисажа, который полностью изолирует границу чугуна – углерод.

### **Формирование зоны хрупкости в слишком толстой и плохо охлаждаемой углеродистой футеровке**

Как обсуждалось ранее, все механизмы химического воздействия, которые отрицательно влияют на углеродистые материалы, имеют критическую температуру реакции (КТР), при которой углерод становится достаточно горячим для начала химического воздействия. Механизмы химического воздействия щелочами, цинком и оксида углерода имеют верхний предел температуры реакции (ВПТР), при которой углеродистый материал становится просто слишком горячим для продолжения химического воздействия. Таким образом, зона углеродистых материалов, расположенная между изотермами КТР и ВПТР для каждого механизма химического воздействия на углеродистую футеровку, фактически определяет зону химического воздействия на углеродистую футеровку, в которой значительно ухудшаются ее структура и свойства, включая набухание и растрескивание, а также потерю теплопроводности.

Структура углеродистого материала в зоне между изотермами КТР и ВПТР становится мягкой, рыхлой и непрочной, благодаря чему получила название «зона хрупкости». Эта зона хрупкости, подверженная химическому воздействию, располагается внутри углеродистой футеровки стены горна и полностью скрыта от глаз. Химическое воздействие начинается внутри футеровки, в которой углерод становится уже достаточно горячим для начала реакции (изотермы КТР), и прекращается также внутри футеровки, когда

углерод достигает слишком высокой температуры (изотермы ВПТР) для поддержания химического воздействия щелочей, цинка и оксида углерода.

### **Углеродистые материалы могут окисляться и исчезать**

В присутствии воздуха или пара все углеродистые материалы будут окисляться, и этот процесс будет значительно усиливаться при их температуре выше КТР для конкретной марки материала. В табл. 2 приведены типовые пороговые значения КТР окисления паром разных углеродистых материалов. Стандартным критерием определения этих порогов окисления является температура, при которой углеродистый материал теряет 1 % своего объема в течение 24 ч, т. е. углеродистый материал превращается в газ и полностью исчезает. Но важно понимать, что процесс потери углеродистой футеровки от окисления не имеет ВПТР. Это означает, что углеродистый огнеупор, температура которого равна или выше КТР окисления и находится в среде пара или воздуха, будет продолжать нести потери от окисления, пока весь углеродистый огнеупор не исчезнет, превратившись в газ!

Такой эффект потерь от окисления может проявляться в виде случайного дефекта или свища, который образуется внутри углеродистой футеровки и, как правило, сопровождается образованием трещин. Это позволяет потоку окислительного пара при утечке прогоревших холодильников проникнуть внутрь углеродистой футеровки. Конечно, особая опасность состоит в том, что при потере футеровки от окисления могут образовываться «туннели», которые позволяют потоку жидкого чугуна быстро проникнуть в стену горна, и если такой туннель упирается в холодильник с водяным охлаждением или металлический кожух ДП с наружным поливом, то может

произойти аварийный прорыв горна. Таким образом, единственные способы устранить потерю футеровки при окислении — поддержание температуры углеродистого огнеупора ниже уровня КТР окисления и немедленное устранение источника окисления (утечка воды или проникновение воздуха), как только он будет обнаружен.

### **Приблизительно 70–80 % слишком толстой и плохо охлаждаемой углеродистой футеровки обречено на потерю**

Химически не поврежденная поверхность углеродистого огнеупора в любой слишком толстой и плохо охлаждаемой углеродистой футеровке, не имеющей также компенсации дифференциального теплового расширения, будет располагаться как на холодной поверхности стен горна (на которой огнеупор слишком холодный для начала химической реакции), так и на горячей поверхности (на которой огнеупор слишком горячий для продолжения химического воздействия щелочей, цинка и оксида углерода). Кроме того, горячая поверхность химически не поврежденного, но сильно растрескавшегося слоя углеродистого материала также потеряла бы связь с переродившейся зоной углерода в зоне расположения изотерм ВПТР и, таким образом, после жесткого физического воздействия на ее поверхность механическим оборудованием легко бы сдвинулась и откололась, как правило, слоями. В свою очередь, потеря футеровки под горячей поверхностью полностью обнажает мягкий и рыхлый переродившейся углерод — зону хрупкости позади него, которая затем может быть легко и полностью очищена до неповрежденного слоя углеродистого огнеупора у холодной поверхности футеровки стены.

Это означает, что углеродистые материалы, подвержен-

ные химическому воздействию до обнажения зоны хрупкости и неповрежденного растрескавшегося слоя на горячей поверхности огнеупора, который потерял связь с этой зоной, составляют, как правило, 70–80 % первоначальной толщины футеровки (которая уже потеряет свою эффективность в качестве рабочего слоя футеровки металлоприемника).

**Приблизительно 20–30 % плохо охлаждаемой и слишком толстой углеродистой футеровки не подвержено химическому воздействию и может быть повторно использовано**

Исходя из опыта, можно заключить, что холодная поверхность огнеупора любой плохо охлаждаемой и слишком толстой углеродистой футеровки обычно сохраняет свои характеристики потому, что она располагается настолько близко к системе охлаждения, что ее можно поддерживать при температурах ниже КТР при всех механизмах воздействия. Следовательно, эта остаточная холодная поверхность футеровки не может быть подвергнута химическому воздействию.

Однако следует отметить, что зона холодной поверхности остаточной углеродистой футеровки также потеряла бы свою связь с любой перерожденной зоной хрупкости, подвергнутой химическим атакам и находя-

щейся за ее горячей поверхностью, а расположение изотермы КТР определяет место начала химического воздействия на углеродистую футеровку. Однако если полностью удалить любую зону хрупкости переродившегося углеродистого огнеупора, то обычно остается кольцо холодной поверхности футеровки из достаточно прочного, полностью повторно используемого углеродистого материала.

Как правило, из опыта следует также, что холодная поверхность остаточной химически не поврежденной углеродистой футеровки будет составлять приблизительно 20–30 % первоначальной толщины футеровки, сохраняя характеристики практически нового материала. Именно эту прочную неповрежденную холодную поверхность остаточной углеродистой футеровки можно использовать в качестве основы для заливки бетоном марки Metpump. На рис. 7 показана заливка бетонного раствора марки Metpump слоем толщиной 250–300 мм за временную опалубку для восстановления остаточной углеродистой футеровки стен горна до практически нового состояния рабочего слоя футеровки. Для такой заливки кольца футеровки стены горна по всей окружности требуется всего 10 ч.

#### **ПРЕИМУЩЕСТВА БЕТОНОВ МАРКИ МЕТРУМП НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СВЯЗКЕ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА**

**По сравнению с углеродистыми огнеупорами материалы марки Metpump являются идеальными в качестве рабочего слоя футеровки**

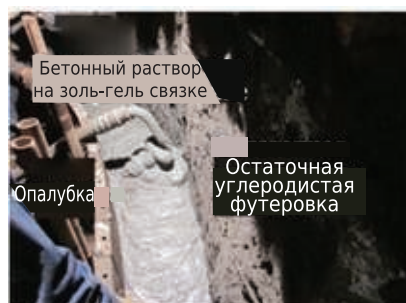
Бесцементные бетоны на золь-гель связке отлично зарекомендовали себя при теплоизоляции металлоприемника и границы раздела жидкий чугун – углерод, а в сочетании с

эффективно охлаждаемой высокотеплопроводной зачищенной остаточной углеродистой футеровкой с низким тепловым сопротивлением могут оптимизировать ее эксплуатацию намного лучше, чем восстановленная футеровка горна во время короткой остановки ДП на ремонт для продления кампании.

#### **Прочное соединение бетонов на золь-гель связке с остаточной углеродистой футеровкой, обеспечивающее ее бесперебойное охлаждение**

Бесцементные бетоны на золь-гель связке обладают сильной адгезией и прочно сцепляются между собой или с другими зачищенными и неперерожденными огнеупорными материалами, на которые они наносятся. Эта способность к «склеиванию» особенно важна при их использовании в качестве материала для ремонта или восстановления толщины футеровки. А поскольку материалы на золь-гель связке не содержат цемента, они не разрушаются после воздействия очень высоких температур в отличие от традиционных огнеупорных бетонов на цементной основе. Кроме того, отсутствие в растворе химически связанной воды и очень быстрая сушка в сочетании с сильной адгезией делают эти материалы особенно ценными для быстрого ремонта футеровки или восстановления ее толщины даже в условиях очень высоких температур технологического процесса.

Дополнительно было разработано специальное неорганическое химическое поверхностно-активное вещество, которое распыляется на зачищенные остаточные углеродистые огнеупоры перед нанесением материалов на золь-гель связке. Это вещество в 2–3 раза увеличивает прочность связующей системы золь-гель связки с углеродистыми огнеупорами даже с электрографит-



**Рис. 7.** Заливка бетонного раствора марки Metpump за временную опалубку для восстановления зачищенной прочной остаточной углеродистой футеровки (наливная футеровка)

том. Такая способность к «склеиванию» оказывается особенно полезной, поскольку позволяет создавать наливную или шоткрет-футеровку из бетонов на золь-гель при изготовлении рабочего слоя футеровки металлореципиента, обеспечивая непрерывную передачу тепла от горячей поверхности наливной футеровки на золь-гель связке к теплопроводной углеродистой футеровке без разделительных зазоров, которые могли бы препятствовать процессу охлаждения. А поскольку материалы на золь-гель связке не содержат цемента, они не разлагаются при воздействии очень высоких температур, сохраняя, таким образом, эффективность передачи тепла при длительной кампании печи.

На рис. 8 показаны образцы графитированного блока, на который подливали раствор на золь-гель связке. Затем образец был обожжен для придания ему прочности и подвергся испытанию на изгиб в попытке разрушить соединение между графитом и наливным материалом. Однако, как видно на рис. 8, образец разрушился через границу соединения, а не по ней.

#### Специально разработанные бетоны на золь-гель связке для прямого контакта с жидким чугуном и шлаком без растворения в отличие от всех видов углеродистых материалов

Бетоны на золь-гель связке были специально разработаны



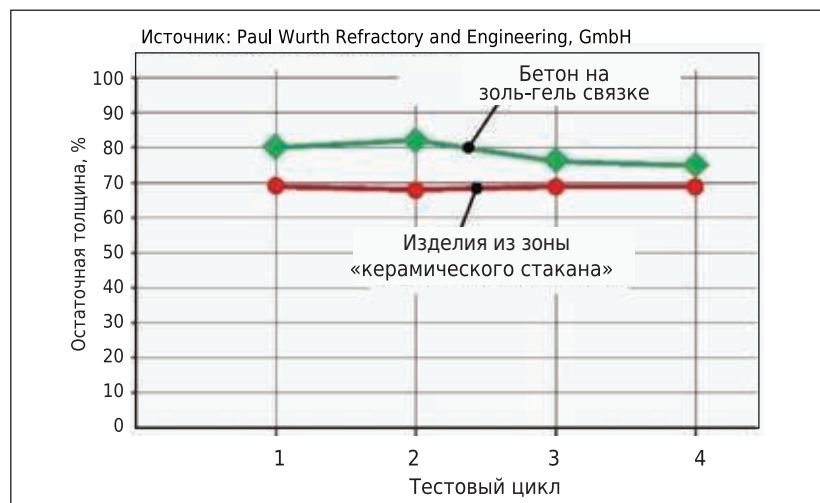
**Рис. 8.** Прочное соединение бесцементного бетона на золь-гель связке с графитом

для службы в условиях прямого контакта с жидким чугуном и шлаком вплоть до температуры, которая может достигать примерно 1700 °С. Бетоны имеют долгую историю непревзойденного успеха в самых разных сферах применения для разделения чугуна и шлака, а также для футеровки ковшей. Огнеупорный бетон на золь-гель связке чрезвычайно устойчив к эрозионному воздействию жидкого чугуна и шлака, что видно из сравнительного теста (рис. 9), когда он превзошел по стойкости типовое обожженное формованное огнеупорное изделие, используемое обычно для футеровки зоны «керамического стакана» в европейских ДП.

Огнеупорные бетоны на золь-гель связке также чрезвычайно устойчивы к термоударам, химическим воздействиям и абразивному износу в отличие от традиционных огнеупоров. А так как допустимый предел рабочей температуры бетонов на золь-гель связке примерно 1700 °С (что выше максимальной температуры технологического процесса в горне ДП), то монолитная футеровка не будет плавиться или иным образом растворяться в жидких продуктах плавки в отличие от всех неохлаждаемых/

плохо охлаждаемых углеродистых материалов. Таким образом, основная причина уменьшения толщины монолитной футеровки из бетонов на золь-гель связке будет заключаться в медленной и длительной эрозии, вызываемой потоком жидкого чугуна, а не внезапным растрескиванием, термоударом или потерей огнеупора при его перерождении, как это происходит у типовых огнеупоров или бетонов.

Как показано ранее, предпочтительная конструкция футеровки ДП — теплопроводная углеродистая футеровка, служащая в качестве холодной поверхности для эффективного охлаждения монолитного рабочего слоя, выполненного из бетона на золь-гель связке, для поддержания температуры футеровки ниже температуры затвердевания чугуна 1150 °С. Следовательно, вместо прямого воздействия потока жидкого чугуна и шлака на футеровку ДП на ее горячей поверхности формируется относительно тонкий слой гарнисажа, создающий тепловое равновесие и полностью защищающий рабочий слой футеровки от любых вредных технологических воздействий, сводя к минимуму эрозионный эффект.



**Рис. 9.** Сравнительная стойкость к жидкому чугуну и шлаку бетона на золь-гель связке и обожженных изделий из зоны «керамического стакана». Тестовые параметры вращающейся печи: жидкий чугун, шлак и кокс, температура 1500 °С, 1 цикл/ч, всего 4 цикла

**Бетонам на золь-гель связке не требуется охлаждение для сохранения работоспособности в отличие от углеродистых материалов**

Во многих случаях огнеупорные бетоны на золь-гель связке подвергаются постоянному воздействию жидких материалов: и при разделении чугуна и шлака в желобах ДП, и при футеровке ковшей, которая обычно не охлаждается снаружи, за исключением, возможно, естественной конвекции через металлический кожух. Следовательно, огнеупорным бетонам не требуется охлаждения для устойчивости против воздействий жидкого чугуна и шлака вплоть до предельной температуры их службы около 1700 °С. Поэтому материалы на золь-гель связке не подвергаются расслаиванию, растрескиванию и разрушению под воздействием высоких рабочих температур в отличие от обычных огнеупоров и низкоцементных бетонов.

**Бетоны на золь-гель связке более устойчивы к химическим воздействиям, чем углеродистые материалы**

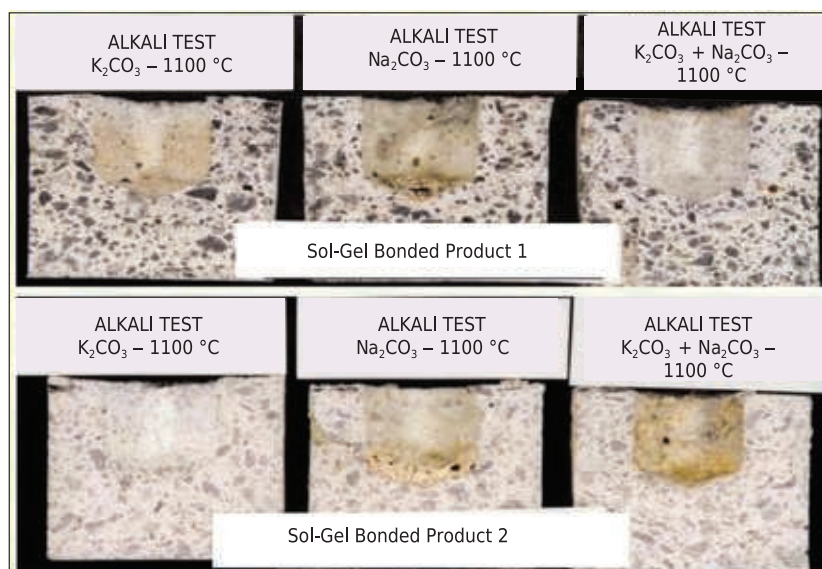
Огнеупорные бетоны на золь-гель связке специально разра-

ботаны для службы в ДП и содержат специальные добавки, придающие бетонам исключительную стойкость против химического воздействия жидкого чугуна и шлака, а также щелочей и цинка. Кроме того, бетоны не подвержены воздействию СО и, следовательно, не будут расширяться и растрескиваться, как это происходит со всеми углеродистыми материалами в результате реакции Будуара.

Одна из характерных особенностей бетонов, обеспечивающая их уникальную стойкость к химическому воздействию, заключается в том, что, поскольку материалы на золь-гель связке не содержат химически связанной воды, их пористость остается относительно постоянной по мере достижения рабочих температур в отличие от бетонов на цементной связке.

На рис. 10 показаны результаты испытаний двух марок бетона на золь-гель связке, показывающие превосходную стойкость к воздействию щелочей, на рис. 11 — результаты испытаний к воздействию СО, которые не показали перерождения и ухудшения свойств.

**Эксплуатационные качества бетонов на золь-гель связке**

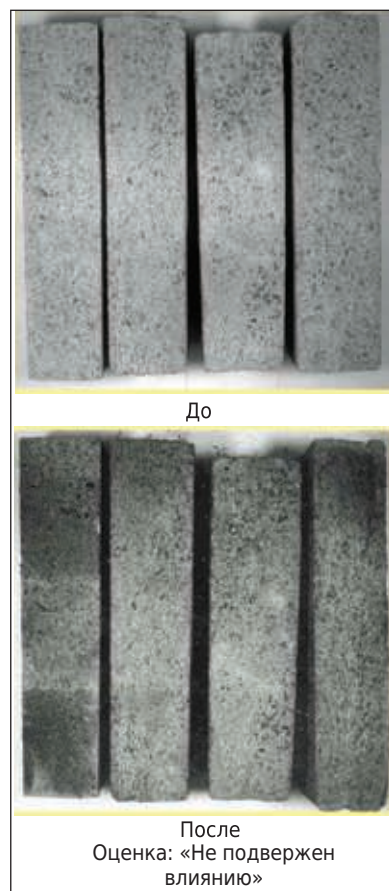


**Рис. 10.** Тест на стойкость двух марок бетона на золь-гель связке к воздействию щелочей при выдержке в тигле при 1100 °С в течение 5 ч

**при выполнении рабочего слоя футеровки металлоприемника в сравнении с углеродистыми материалами**

Успешный опыт применения наливного металлоприемника при восстановлении рабочего слоя изношенной и перерожденной углеродистой футеровки с использованием бетонов на золь-гель связке объясняется не только преимуществами их характеристик, но и достаточно высокой теплопроводностью футеровки.

Зачищенная остаточная футеровка химически не тронутого углеродистого материала холодной поверхности будет составлять примерно 20–30 % первоначальной толщины всей футеровки, обладая характеристиками практически новой футеровки. Именно эта прочная, неповрежденная, с высокой



**Рис. 11.** Образцы бетона на золь-гель связке после воздействия СО при 500 °С в течение 100 ч

теплопроводностью холодная поверхность остаточной углеродистой футеровки, которую можно использовать повторно, и является идеальной основой для восстановления футеровки наливного горна бетонами на золь-гель связке наращиванием искусственного гарнисажа, как показано на рис. 12.

На рис. 13 показано сравнение перерожденной углеродистой футеровки с низкой теплопроводностью (высоким сопротивлением к передаче тепла  $\lambda_1$ ) и остаточной углеродистой футеровкой холодной поверхности с высокой теплопроводностью (низким сопротивлением к передаче тепла  $\lambda_2$ ), на которую нанесен восстановительный слой бетона на золь-гель связке толщиной 250–300 мм. Поскольку теплопроводная и неповрежденная остаточная углеродистая футеровка может эффективно охлаждать относительно тонкий слой огнеупорного бетона на золь-гель связке, то на его горячей поверхности образуется защитный гарнисаж, полностью герметизирующий стену горна и изолирующий / защищающий ее от любых вредных процессов доменного производства.



**Рис. 12.** Закачка раствора на золь-гель связке между опалубкой и остаточной углеродистой футеровкой хорошего качества для восстановления изношенной футеровки стен горна

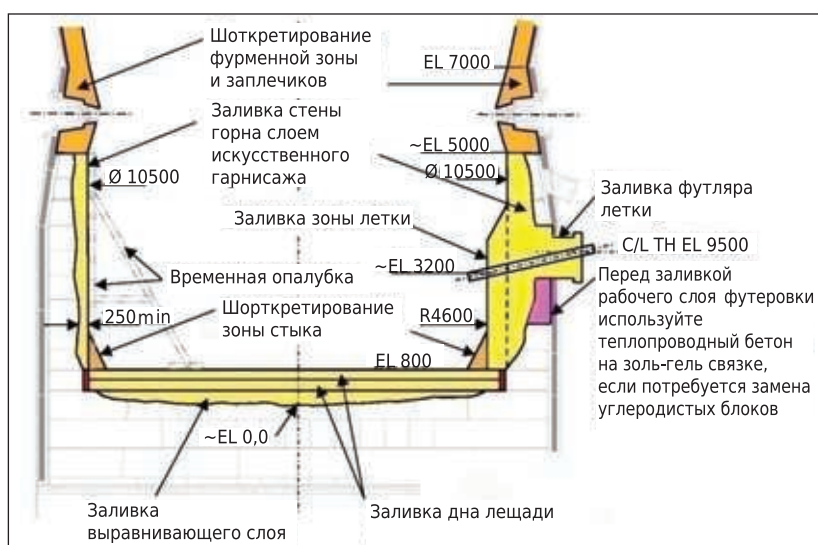
### Примеры конструкций монолитного рабочего слоя футеровки металлоприемника из бетонов на золь-гель связке

На рис. 14, 15 показано восстановление остаточной углеродистой футеровки, на рис. 16 — изготовление новой рабочей футеровки стен горна и дна лещади; в обоих случаях применяли бетон на золь-гель связке во время остановки ДП в течение 2–3 недель. Успех этой технологии меняет тра-

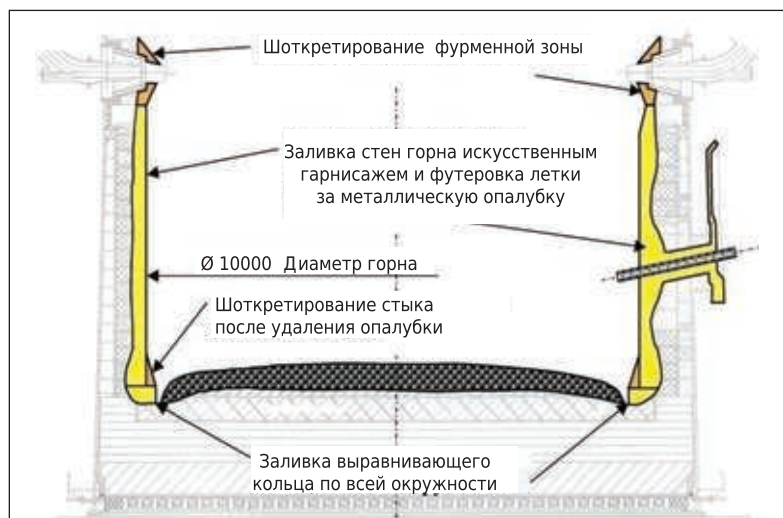
диционный подход к планированию ремонта ДП. Быстрый ремонт или замена изношенной футеровки методом заливки или шоткретирования в сочетании с общепринятой практикой восстановления изношенной футеровки фурменной зоны, заплечиков, распара и шахты бетонами на золь-гель связке в настоящее время являются альтернативой продолжительной остановки ДП при традиционной перефутеровке.



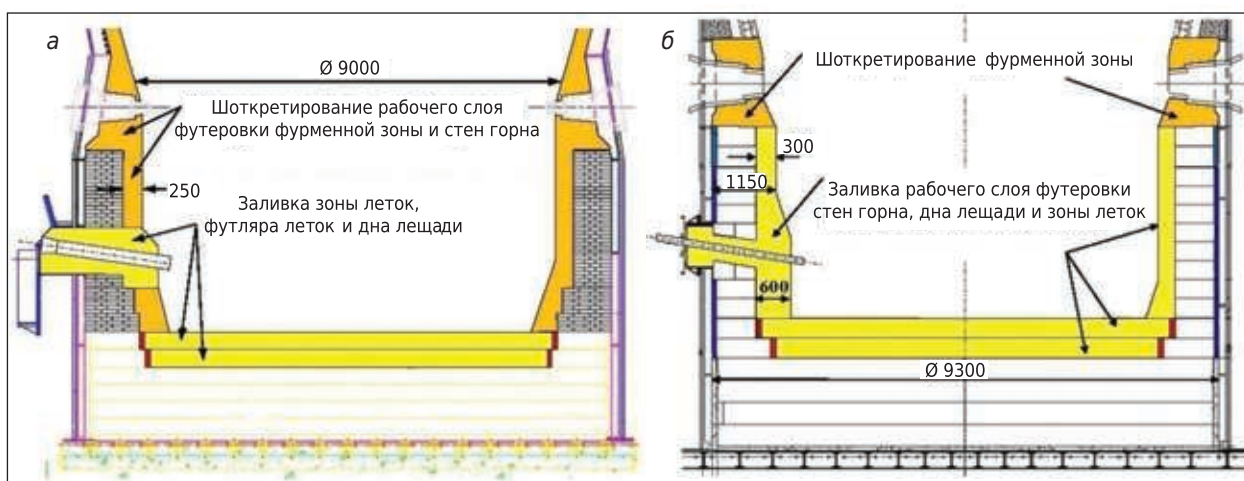
**Рис. 13.** Сравнение теплопроводности изношенной и остаточной прочной углеродистой футеровки с наливным слоем из перекачиваемого огнеупора на золь-гель связке с гарнисажем



**Рис. 14.** Восстановление футеровки стен горна, летки и дна лещади бетонами на золь-гель связке при промежуточном ремонте взамен традиционной перефутеровки углеродистыми материалами



**Рис. 15.** Восстановление рабочего слоя футеровки стен горна и летки без ремонта дна лещади



**Рис. 16.** Монолитная футеровка лещади, горна, летки и фурменной зоны, выполненная бетонами на золь-гель связке при быстром ремонте ДП (а) и новой ДП (б)

# **ВЫВОДЫ — МОНОЛИТНАЯ РАБОЧАЯ ФУТЕРОВКА ИЗ БЕТОНОВ НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СВЯЗКЕ ПРЕВОСХОДИТ УГЛЕРОДИСТУЮ ФУТЕРОВКУ**

Практика проведения периодического непродолжительного ремонта по восстановлению изношенной футеровки металлоприемника ДП бетонами на золь-гель связке в настоящее время уже признана подтвержденной и является эффективной технологией. Быстрое восстановление футеровки металлоприемника до первоначального размера с использованием бетонов на золь-гель связке позволяет отложить капитальный ремонт или перифутеровку ДП, поддержи-

вать ее работу в непрерывном и безопасном режиме, повысить коэффициент использования ДП и, что более важно, оптимизировать производительность и эффективность ее эксплуатации. В дополнение к продлению срока службы повышается безопасность работы доменщиков и обеспечивается защита/сохранение ценных активов/средств производства заказчика.

На основании полученного опыта и анализа показателей производительности ДП и долговечности восстановленной и новой углеродистой футеровки с использованием бетонов на золь-гель связке многие доменщики начали успешно при-

менять полностью монолитную футеровку из бетонов на золь-гель связке без углеродистых материалов (см. рис. 6).

На сегодняшний день более 230 ДП по всему миру имеют частичный или полностью монолитный рабочий слой футеровки металлоприемников из бетонов на золь-гель связке, что доказывает их значимость в качестве реальной альтернативы традиционной футеровке из углеродистых материалов. Бетоны на золь-гель связке обладают существенными преимуществами для футеровки металлоприемника по сравнению с углеродистыми материалами, это:

– улучшенные эксплуатационные показатели:

- отсутствие потерь при растворении жидким чугуном в отличие от всех углеродистых материалов, безопасное пребывание в прямом контакте с жидким чугуном;
- отсутствие потерь от окисления газами и появления свищей;
- стойкость к воздействию угарного газа (CO), отсутствие объемного расширения (набухания) и растрескивания в отличие от углеродистых материалов;
- не требуют охлаждения для поддержания своих характеристик, рекомендуемая температура службы 1700 °С;

- устойчивость к эрозии жидким чугуном и шлаком;

- значительная экономия затрат и эксплуатационных расходов;

- низкие капитальные затраты на закупку материалов;

- быстрая поставка материалов;

- низкие капитальные затраты на конструкцию футеровки, оптимизированная, обеспечивающая эффективную теплопроводность конструкция футеровки;

- быстрая укладка раствора — обычная скорость заливки 10–20 т/ч;

- сокращенное время монтажа футеровки и экономия трудовых затрат;

- меньшее время простоя печи, монтаж может быть выполнен во время остановки ДП на 1–3 недели;

- меньшие потери недополученной продукции (производства чугуна); стоимость недополученного из-за более длительного простоя ДП чугуна может возместить затраты на всю монолитную футеровку горна.

Очевидные преимущества монолитной футеровки из бетонов на золь-гель связке по сравнению с углеродистой футеровкой в сочетании с оптимальной конструкцией футеровки, а также выгода и экономия, полученные при ее применении, могут в конечном итоге предопределить окончание срока службы футеровки из углеродистых материалов. Это связано с тем, что теплопроводные углеродистые материалы намного больше подходят для эффективного охлаждения тонкого многослойного наливного рабочего слоя футеровки дна лещади из бетонов на золь-гель связке для того, чтобы изотерму затвердевания чугуна 1150 °С можно было «расположить» внутри бетонного слоя. Кроме того, углеродистые материалы намного больше подходят для эффективного охлаждения тонкой



**Рис. 17.** Монолитный рабочий слой футеровки металлоприемника, охлаждаемый теплопроводной углеродистой футеровкой

монолитной рабочей футеровки стен горна из бетонов на золь-гель связке ниже температуры затвердевания чугуна в 1150 °С, формируя слой гарнисажа, который будет защищать всю футеровку горна при достижении теплового равновесия, обеспе-

чивая максимальную производительность и продолжительную кампанию ДП. Желаемая конструкция монолитного рабочего слоя футеровки металлоприемника в комбинации с теплопроводной углеродистой футеровкой показана на рис. 17.

#### Библиографический список

1. **Джермейко, Альберт Дж.** Применение бетонов на золь-гелевой связке при кратковременной остановке ДП для восстановления огнеупорной футеровки вместо традиционной перефутеровки: материалы конференции и выставки технологии производства чугуна и стали, AISTech 2014, май 2014.
2. **Джермейко, Альберт Дж.** Вопросы взаимодействия чугун – углерод в горне доменной печи : конференция металлургов AISTech 2006, Кливленд, Огайо, США, 2006.
3. **Жан, Чжэнь-Вэй.** Инновационный метод ремонта поврежденного горна доменной печи, успешно примененный на заводе Stainless Business Unit комбината Baosteel : конференция металлургов AISTech 2011, Индианаполис, Индиана, США, 2011.
4. **Андерсон, М. У.** Достижения в области бесцементных монолитных огнеупоров на коллоидно-кремнеземистой связке для их применения при производстве алюминия и магния : конференция Унитекр 2013, Виктория, Британская Колумбия, Канада, 2013.
5. **Джермейко, Альберт Дж.** Углеродистые огнеупоры. Часть 8. Справочник по огнеупорам ; под ред. Чарльза А. Шахта.
6. **Джермейко, Альберт Дж.** Урегулирование вопросов взаимодействия чугун – углерод в горне доменной печи : конференция металлургов AISTech 2013, Питтсбург, Пенсильвания, США, 2013.
7. **Джермейко, Альберт Дж.** Огнеупоры для производства чугуна — соображения по созданию успешных огнеупорных систем. Доменное производство : двухгодичный курс лекций, университет МакМастера, 1994, 1996, 1998, 1999, 2000. ■

Получено 02.04.21  
© Альберт Дж. Джермейко, 2021 г.  
Пер. — Э. В. Гончаров  
(компания Magneco/Metrel), 2021 г.

Д. т. н. **В. А. Соколов**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.762.4.046.512.002.2

## ПЛАВЛЕНОЛИТЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведены сведения о разных типах плавнелитых хромсодержащих огнеупоров — хромалюмоциркононовых и хромшпинелидных. Показано, что хромшпинелидные огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е, минеральной ваты, базальтового волокна и др. находятся по коррозионной стойкости на одном уровне с керамическим огнеупором из оксида хрома. Обсуждены проблемы присутствия и образования шестивалентного хрома в процессах производства хромсодержащих материалов. Показано, что получение плавнелитых хромсодержащих огнеупоров возможно только при создании безопасных условий производства. Отмечена необходимость создания промышленного производства плавнелитых хромсодержащих огнеупоров на основе отечественных разработок с учетом лучших зарубежных достижений.

**Ключевые слова:** плавнелитые хромсодержащие огнеупоры, хромалюмоциркононовый огнеупор, хромшпинелидный огнеупор, электродуговая печь, коррозия, стекло Е, минеральная вата, базальтовое волокно, шестивалентный хром, экологическая безопасность.

**В**ажнейшим направлением в области огнеупоров для футеровки плавильных агрегатов, работающих в условиях высоких температур и воздействия агрессивных минеральных расплавов (шлаков, флюсов, стекол, ситаллов и др.), является создание высокорезистентных материалов на основе хромсодержащих оксидных систем. Высокая огнеупорность и химическая инертность оксида хрома послужили основанием для создания керамических хромоксидных материалов, содержащих до 96 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью в высокоагрессивных минеральных расплавах. По этому показателю хромоксидные огнеупоры намного превосходят все известные и используемые на практике огнеупорные материалы.

Хромоксидные огнеупоры, производимые по керамической технологии, в достаточно широком ассортименте применяются за рубежом. Так, фирма SEPR GROUP (Франция) произво-

дит хромоксидные огнеупоры марок С 1215, С 1215 Z и С 1221, содержащие 91,2–94,2 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3,8 %  $\text{TiO}_2$ , 3,8 %  $\text{ZrO}_2$ , для зон максимальных температур (до 1570 °С) при производстве высокоагрессивного бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е [1]. Огнеупорные материалы, производимые этой фирмой, с меньшим содержанием оксида хрома: Zirchrom 30 (30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 42 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 18 %  $\text{ZrO}_2$ ), Zirchrom 50 (49 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 27 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13 %  $\text{ZrO}_2$ ), Zirchrom 60 (62 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 17 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12 %  $\text{ZrO}_2$ ), Zirchrom 85 (83,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{ZrO}_2$ , 3,8 %  $\text{TiO}_2$ ) применяют в производстве минеральной ваты и базальтового стекловолокна. Фирма RHI (Австрия) производит огнеупоры с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 30 до 70 %: Supral RK 30N (30,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 62,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,4 %  $\text{ZrO}_2$ ), Supral RK 50 (50 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 44 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5 %  $\text{ZrO}_2$ ), Supral RK 70 (72,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 13,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 %  $\text{ZrO}_2$ ) [2].

Эти производители являются основными поставщиками хромсодержащих огнеупоров на предприятия СНГ: ООО «Ступинский завод стеклопластиков», ПАО «Новгородский завод стекловолокна», ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и др. Отсутствие в России специализированного производства хромсодержащих огнеупоров приводит к зависимости отечественных предприятий от зарубежных поставок, что в условиях экономических кризисов небезопасно. Ши-



В. А. Соколов  
E-mail: sokolov235@yandex.ru

рокому применению хромоксидных огнеупоров зарубежного препятствует также их высокая стоимость, которая превышает 30 тыс. евро/т.

В России хромоксидные огнеупоры не производятся, за исключением опытного производства НТЦ «Бакор», который является единственным в России производителем отдельных партий хромосодержащих огнеупоров зернистого строения [3, 4]. Однако объем производства и качественные характеристики этих огнеупоров не могут в полной мере удовлетворить требования многочисленных российских потребителей. Практически все потребители в России обеспечиваются поставками керамических хромосодержащих огнеупоров из-за рубежа. Следует отметить также, что производство хромоксидных огнеупоров по керамической технологии является достаточно сложным и включает специфические методы формования (изостатическое прессование или шликерное литье), высокие температуры и строго контролируруемую среду при спекании [5].

Альтернативой керамическим огнеупорам служат плавнелитые хромосодержащие материалы. Их основным преимуществом по сравнению с керамическими огнеупорами являются повышенная структурная плотность, высокая производительность плавильных установок, возможность изготовления крупногабаритных изделий массой до 300 кг и рециклинга лома хромосодержащих огнеупоров.

Ведущие зарубежные компании наряду с производством керамических хромоксидных огнеупоров производят также плавнелитые хромосодержащие материалы разных типов. Так, фирма SEPR GROUP, Франция, производит плавнелитые хромалюмоциркононовые огнеупоры ER 2161 (химический состав, %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  27,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28,0,  $\text{ZrO}_2$  27,0,  $\text{SiO}_2$  14,5) [6]. Фирма RHI, Австрия, производит хромкорундовые огнеупоры Monofrax K-3 (химический состав, %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

28,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  58,0,  $\text{MgO}$  6,0,  $\text{FeO}$  6,0,  $\text{SiO}_2$  2,0) и высокохромистые огнеупоры Monofrax E (химический состав, %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  75,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,5,  $\text{MgO}$  8,5,  $\text{FeO}$  6,0,  $\text{SiO}_2$  2,0) [2]. Эти огнеупоры применяют при варке малощелочных и бесщелочных стекол главным образом для футеровки плавильных установок, производящих стекловолокно, минеральную вату, а также в установках для утилизации радиоактивных отходов.

Совместными исследованиями ГосНИИстекла, МГОУ (ВЗПИ), Щербинского завода электроплавильных огнеупоров (ЩЗЭПО) и МИСиС в России разработаны разные типы плавнелитых хромосодержащих огнеупоров для футеровки тепловых агрегатов варки агрессивных расплавов (табл. 1). Синтез плавнелитых хромосодержащих огнеупоров с получением промышленных образцов в виде отливок массой до 80 кг (рис. 1) осуществляли на электродуговых установках ЭДП-450 и ЭДП-600. Промышленные образцы в виде брусьев массой до 180 кг и промышлен-



Рис. 1. Промышленные брусья (600×400×250 мм) огнеупора ХПЛ-85

Таблица 1. Состав и свойства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров

| Показатели                                   | ХАЦ-30                            | ХАЦ-26М                 | ХЦ-45                             | ХПЛ-85                       | ХМГ     |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------|
| Химический состав, %:                        |                                   |                         |                                   |                              |         |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                      | 30,0                              | 26,0                    | 45,0                              | 80,3                         | 83,2    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                      | 30,0                              | 32,0                    | 5,0                               | 4,0                          | 3,8     |
| $\text{ZrO}_2$                               | 26,0                              | 26,0                    | 32,5                              | 0,9                          | 1,1     |
| $\text{SiO}_2$                               | 13,0                              | 12,5                    | 16,0                              | 11,2                         | 6,6     |
| $\text{MgO}$                                 | —                                 | 2,2                     | —                                 | 2,1                          | 4,2     |
| $\text{Na}_2\text{O}$                        | 1,2                               | 1,0                     | 1,5                               | 1,2                          | 0,4     |
| Фазовый состав, об. %:                       |                                   |                         |                                   |                              |         |
| твердый раствор $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ | 58,0                              | 40,3                    | 50,0                              | —                            | —       |
| бадделлит                                    | 22,0                              | 27,1                    | 27,0                              | —                            | —       |
| эсколаит                                     | —                                 | —                       | —                                 | 65,0                         | 70,0    |
| шпинель $\text{MgAlCrO}_4$                   | —                                 | 32,2                    | —                                 | 15,0                         | 20,0    |
| стеклофаза                                   | 20,0                              | 15,0                    | 23,0                              | 20,0                         | 10,0    |
| Кажущаяся плотность, кг/дм <sup>3</sup>      | 3,5–3,6                           | 3,0–3,5                 | 3,7–3,8                           | 4,0                          | 3,9–4,0 |
| Открытая пористость, %                       | 3–5                               | 3–5                     | 3–5                               | 3–5                          | 3–4     |
| Стадия производства                          | Выпуск опытно-промышленных партий | Выпуск опытных образцов | Выпуск опытно-промышленных партий | Выпуск промышленных образцов |         |

ные партии огнеупоров ХАЦ-30 и ХЦ-45 общей массой около 150 т выпускали на промышленной электродуговой печи ДС-0,5. Особенностью производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров являлось литье расплава в графитовые литейные формы (рис. 2, а) с последующей их разборкой и помещением отливок для снятия термических напряжений в камеры с теплоизолирующим материалом.

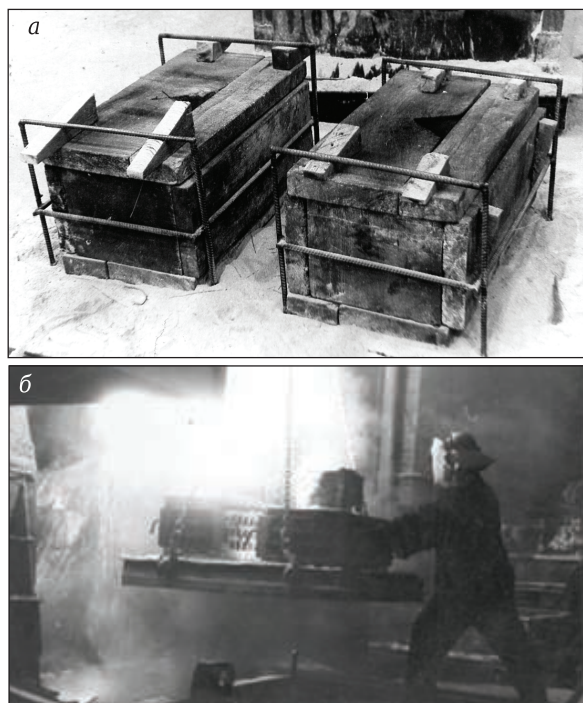


Рис. 2. Литье хромосодержащего расплава из печи ДС-0,5: а — литейные графитовые формы; б — заливка литейных форм, установленных на поддоне, расплавом огнеупора ХМГ

Хромалюмоциркононовые огнеупоры, разработанные как альтернатива керамическим хромосодержащим материалам, предназначались в первую очередь для футеровки зон максимальных температур печей, производящих бесщелочное боросиликатное стекло Е. Основу структуры этих огнеупоров составляют твердый раствор  $(Cr, Al)_2O_3$ , бадделит и стеклофаза (рис. 3). Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах многощелочных и бесщелочных стекол определяется содержанием  $Cr_2O_3$ , точнее, его концентрацией в твердом растворе. По данным [11], коррозионная стойкость огнеупора ХЦ-45 в расплаве стекла Е при 1550 °С выше, чем у огнеупоров ХАЦ-30 и Бк-33, в 2–2,5 раза. Огнеупоры ХАЦ-30 и ХЦ-45 начали производиться первыми в промышленных масштабах, при том что огнеупор ХАЦ-30 был рекомендован для стекловаренных печей тарного стекла, а огнеупор ХЦ-45 — для печей производства стекла Е.

Результаты сравнительных испытаний коррозионной стойкости разработанных плавнелитых хромосодержащих огнеупоров в разных минеральных расплавах (табл. 2) приведены в табл. 3. Основу структуры хромшпинелидных огнеупоров ХПЛ-85 и ХМГ-5 составляют шпинель  $MgAlCrO_4$  и эсколаит (рис. 4, 5), благодаря которым эти огнеупоры характеризуются исключительно высокой коррозионной стойкостью к большинству агрессивных расплавов. Испытания огнеупора ХПЛ-85 показали его равную коррозионную стойкость с керамическим огнеупором из оксида хрома в расплаве бесщелочного боросиликатного стекла Е при 1500 °С и в расплаве минеральной ваты при 1450 °С (см. табл. 3, рис. 6, 7).

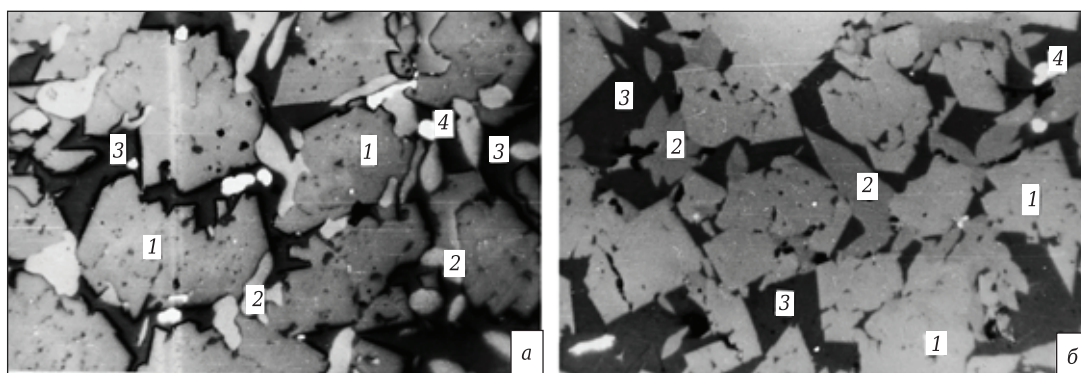


Рис. 3. Микроструктура хромалюмоциркононовых огнеупоров ХАЦ-30 (а) и ХЦ-45 (б): 1 — твердый раствор  $(Cr, Al)_2O_3$ ; 2 — бадделит; 3 — стеклофаза; 4 — поры.  $\times 300$ . Свет отраженный

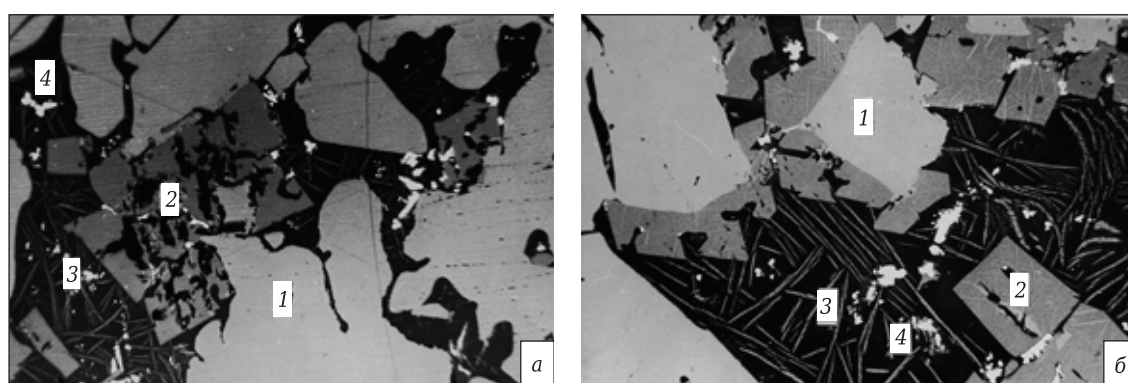
Таблица 2. Химический состав минеральных расплавов, %

| Вид расплава              | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $FeO$ | $Fe_2O_3$ | $Na_2O$ | Другие                                  |
|---------------------------|---------|----------|-----------|-------|-------|-------|-----------|---------|-----------------------------------------|
| Стекло Е                  | 54,0    | 9,0      | 15,0      | 17,0  | 5,0   | —     | —         | —       | —                                       |
| Базальтовое волокно       | 49,0    | —        | 16,0      | 9,5   | 6,5   | 6,5   | 5,5       | 5,5     | —                                       |
| Минеральная вата          | 48,1    | —        | 5,1       | 37,5  | 6,2   | 0,8   | —         | 1,0     | —                                       |
| Алюмофосфатное стекло РАО | —       | —        | 15,0      | 3,0   | —     | —     | 5,0       | 23,0    | $P_2O_5$ 45,0,<br>$SO_3$ 6,0,<br>Cl 3,0 |

Таблица 3. Скорость коррозии огнеупоров в минеральных расплавах, мм/сут

| Огнеупор<br>(производитель)                  | Стекло Е<br>(1500 °С) | Базальтовое во-<br>локно (1450 °С) | Минеральная вата<br>(1450 °С) | Алюмофосфатное<br>стекло (1150 °С) | Сикондовое стекло<br>(1440 °С) |
|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Бк-33 (ЩЗЭПО)                                | > 4,5*                | —                                  | >4,5                          | 0,35                               | —                              |
| ER 1711 (SEPR)                               | >4,5                  | 3,9                                | >4,5                          | —                                  | 4,5                            |
| ER 1681 (SEPR)                               | >4,5                  | —                                  | —                             | —                                  | —                              |
| ХАЦ-30 (ЩЗЭПО)                               | —                     | —                                  | 1,35                          | —                                  | —                              |
| ХАЦ-26М                                      | —                     | —                                  | —                             | 0,24                               | —                              |
| ХЦ-45 (ЩЗЭПО)                                | 0,45                  | —                                  | 1,20                          | —                                  | 1,0                            |
| Керамический цирконовый<br>ZS 1300 (SEPR)    | 1,60                  | —                                  | >4,5                          | —                                  | >4,5                           |
| Керамический хромок-<br>сидный С 1215 (SEPR) | 0,10                  | 0,10                               | 0,5                           | —                                  | 0,15                           |
| Плавнелитой хромспи-<br>нелидный (ПЗЦМ):     |                       |                                    |                               |                                    |                                |
| ХПЛ-85                                       | 0,10                  | 0,10                               | 0,8                           | 0,01                               | 0,20                           |
| ХПГ                                          | 0,15                  | 0,10                               | 0,7                           | 0,01                               | 0,20                           |

\* Образцы при испытании разрушились.

Рис. 4. Микроструктура хромшпинелидного огнеупора ХПЛ-85 (а) и участка с кристаллизованной стеклофазой (б): 1 — эсколаит; 2 — шпинель; 3 — стеклофаза с игольчатыми кристаллами Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 — бадделейт. ×100 (а) и 250 (б). Свет отраженный

Высокую коррозионную стойкость хромшпинелидные огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ показали также в расплавах алюмофосфатного стекла РАО и свинцово-ниобиевого стекла СНМ-1000 (см. табл. 3).

Зарубежная практика и исследования отечественных авторов [13] показывают, что плавные хромсодержащие огнеупоры могут эффективно использоваться для печей остекловывания радиоактивных отходов. Так, для длительного (до 10 лет) ресурса эксплуатации электрической печи утилизации радиоактивных отходов ее элементы, подверженные интенсивному износу (участки варочного бассейна на уровне стекломассы, перегородка, переточная зона и порог), рекомендуется выполнять с высоким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]. Выбор конкретной марки огнеупора зависит от ряда факторов (доступности, цены и др.). Одновременно для достижения планируемого длительного срока эксплуатации печи бакоровая кладка других элементов может быть заменена на плавнелитой огнеупор с низким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25–30 %) типа ХАЦ-26М (см. табл. 1).

Учитывая возможность организации производства плавнелитых хромсодержащих огнеупоров,

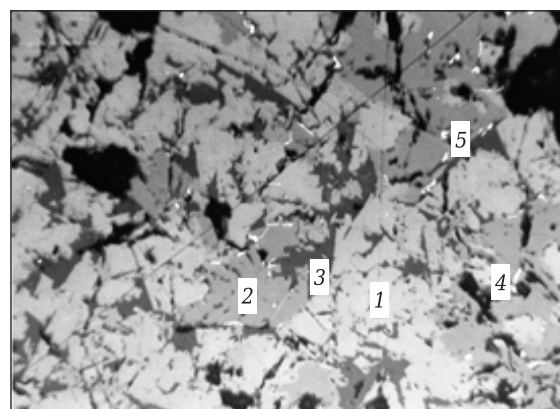
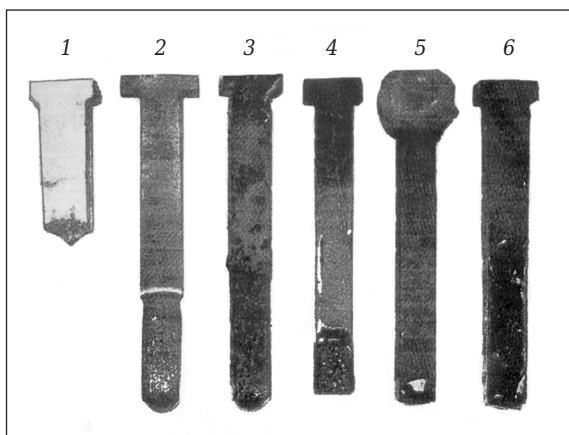


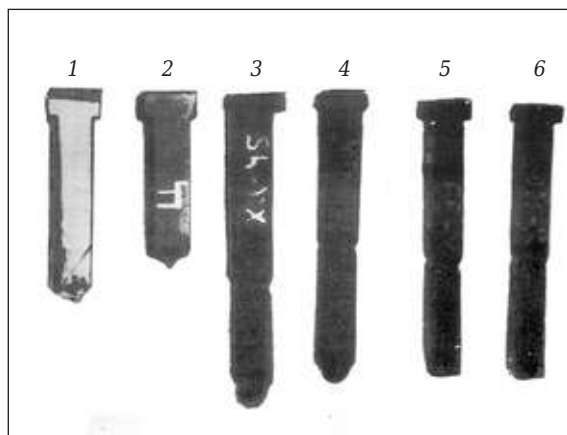
Рис. 5. Микроструктура хромшпинелидного огнеупора ХМГ-5: 1 — эсколаит; 2 — шпинель; 3 — стеклофаза; 4 — бадделейт; 5 — поры. ×70. Свет отраженный

поров, в публикациях [16, 17] дана экологическая оценка безопасности использования хромсодержащего сырья, его поведения в составе шихты при плавлении в электродуговой печи, дальнейшего использования огнеупоров в промышленных установках и возможности рециклинга хрома. В первую очередь это связано с возможно-



**Рис. 6.** Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве боросиликатного стекла Е при 1500 °С в течение 24 ч: 1 — Бк-33; 2 — ZS 1300; 3 — ХЦ-45; 4 — С 1215; 5 — ХПГ; 6 — ХПЛ-85

стью присутствия в технологических процессах шестивалентного хрома. Следует отметить, что эти проблемы не являются новыми ни для отечественной промышленности, ни для зарубежных предприятий, использующих хромосодержащее сырье, его высокотемпературную переработку и получение продукции, содержащей хром в виде оксида или металла. К таким предприятиям с многолетней практикой высокотемпературной переработки хромосодержащего сырья и выпуска десятков тысяч тонн продукции относятся отечественные производства периклазохромитовых огнеупоров, а также металлического хрома и ферросплавов. Учитывая также зарубежный опыт производства хрома и ферросплавов, керамических хромосодержащих, а также плавнелитых огнеупоров в США [2] и Франции [1], следует



**Рис. 7.** Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве минеральной ваты при 1450 °С в течение 24 ч: 1 — ER 1711; 2 — ZS 1300; 3 — ХЦ-45; 4 — ХПЛ-85; 5 — ХПГ; 6 — С 1215

отметить, что эта проблема решается созданием безопасных условий производства согласно действующим стандартам и существующего оборудования для очистки пылегазовых выбросов.

В настоящее время в России имеется достаточный объем научно-технологической документации, конструкторских разработок и опыт опытно-промышленного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров. Все это является основой для создания отечественного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров, не уступающих по своим качественным показателям зарубежным аналогам, и необходимых для печных агрегатов отечественных предприятий при варке стекла Е, минеральной ваты, ситаллов, остекловывании радиоактивных отходов и др.

#### Библиографический список

1. Проспект SEPR GROUP «Bonded Refractories Products for Glass Furnace. Bonded Refractories». — 104 p.
2. Проспект фирмы RHI «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 35 с.
3. **Красный, Б. Л.** Хромосодержащие огнеупоры зернистого строения — свойства и применение / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 55–61.
4. **Красный, Б. Л.** Коррозионная стойкость огнеупоров зернистого строения в расплаве для получения базальтового волокна / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Л. Кутейникова // Стекло и керамика. — 2006. — № 8. — С. 33, 34.
5. **Кайнарский, И. С.** Свойства хромоксидных огнеупоров / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева // Огнеупоры. — 1977. — № 3. — С. 36–41.
6. Проспект SEPR Group «Refractories Products for Glass Furnace. Fused cast refractories». — 64 p.
7. **Попов, О. Н.** Плавнелитые хромалюмоциркононовые огнеупоры для стекловаренных печей / О. Н. По-

пов, В. А. Соколов, В. П. Фролова // Огнеупоры. — 1989. — № 2. — С. 43–48.

8. **Соколов, В. А.** Синтез и коррозионная стойкость высокохромистых огнеупоров на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  / В. А. Соколов, С. В. Руденко, П. П. Мамочкин // Огнеупоры. — 1990. — № 7. — С. 24–28.

9. **Sokolov, V. A.** Fusion-cast high-chrome refractories synthesized in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$  system // V. A. Sokolov // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 338–343.

**Соколов, В. А.** Плавнелитые высокохромистые огнеупоры, синтезированные в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$  / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 10. — С. 45–52.

10. **Sokolov, V. A.** Corrosion resistance of chromium-containing refractories in molten alkali-free borosilicate glass E / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, S. V. Mahov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 50–52.

**Соколов, В. А.** Коррозионная стойкость хромосодержащих огнеупоров в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. В. Махов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 47–49.

11. **Sokolov, V. A.** Fusion-cast chromium-bearing refractories — the most durable materials in aggressive melts / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 146–150.

**Соколов, В. А.** Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры — наиболее стойкие материалы в агрессивных средах / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // *Новые огнеупоры.* — 2011. — № 3. — С. 150–154.

12. **Sokolov, V. A.** Selection of refractory materials for electric furnaces used for radioactive waste / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remizov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 612–615.

**Соколов, В. А.** Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 11. — С. 53–56.

13. **Sokolov, V. A.** Corrosion resistance of refractories in melts of glasses used to immobilize radioactive wastes / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remizov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 160–163.

**Соколов, В. А.** Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 3. — С. 149–152.

14. **Sokolov, V. A.** Refractory corrosion resistance in molten lead-niobium glass / V. A. Sokolov, M. D.

*Gasparyan* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 5, № 2. — P. 223–226.

**Соколов, В. А.** Коррозионная стойкость огнеупоров в расплаве свинцово-ниобиевого стекла / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 141–144.

15. **Соколов, В. А.** Структура и коррозионные свойства плавнелитых высокохромистых огнеупоров / В. А. Соколов, Т. Я. Малышева // *Новые огнеупоры.* — 2006. — № 6. — С. 37–41.

16. **Sokolov, V. A.** Problem of hexavalent chromium in the production of fusion-cast chromium-containing refractories / V. A. Sokolov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 112–114.

**Соколов, В. А.** О проблеме шестивалентного хрома при производстве плавнелитых хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 3. — С. 157–159.

17. **Соколов, В. А.** Проблемы экологической безопасности при производстве плавнелитых хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // *Вестник Московского государственного открытого университета. Серия «Техника и технология».* — 2012. — № 2 (8). — С. 54–58. ■

Получено 02.04.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**NN21 — 18-я Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям**  
6–9 июля 2021 г., г. Салоники, Греция  
[www.nanotextology.com](http://www.nanotextology.com)



**The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition**  
**NANOTECH FRANCE 2021**  
23 - 25 June 2021 | Paris, France  
*Nanotechnology for a better world*

**NANOTECH FRANCE 2021 — Международная конференция и выставка по наноматериалам и нанотехнологиям**  
23–25 июня 2021 г. Париж, Франция  
[www.setcor.org](http://www.setcor.org)

В. И. Кузин<sup>1</sup>, К. Т. Н. Р. В. Зубащенко<sup>1</sup> (✉), Д. А. Тимошенко<sup>1</sup>,  
К. Т. Н. М. А. Трубицын<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Белгородский государственный  
национальный исследовательский университет»,  
Белгород, Россия

УДК 622.349.2-121:666.974.62

## ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГЛИНОЗЕМОВ NK-Alumina 11 И NK-Alumina 14 ДЛЯ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

Представлены характеристики тонкодисперсных глиноземов NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14, разработанных в ЗАО «ПКФ «НК», для низкоцементных огнеупорных бетонов. Показано, что качественные показатели освоенных глиноземов не уступают зарубежным аналогам.

**Ключевые слова:** неформованные огнеупоры, глинозем, микрокремнезем, низкоцементный огнеупорный бетон (НЦОБ).

Современная тенденция развития огнеупорной промышленности — увеличение объема производства низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ), что обусловлено снижением энергетических, материальных и трудовых затрат при их изготовлении. Преимуществами НЦОБ являются низкое содержание СаО и эффективная структура, обеспечивающие повышенный эксплуатационный ресурс футеровки тепловых агрегатов разного назначения.

Известно, что матричная часть НЦОБ обычно включает следующие компоненты: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, высокоглиноземистый цемент, дефлокулянты и добавки для регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель. Таким образом, НЦОБ в отличие от традиционного бетона ( $\text{СаО} > 3,5\%$ ) содержит дефлокулянт и высокодисперсный компонент ( $> 2\%$  субмикронных частиц в бетоне) [1]. Очевидно, что присутствие в составе НЦОБ высокодисперсных порошков (реактивный глинозем, микрокремнезем) увеличивает плотность упаковки частиц. Это приводит к возрастанию плотности бетона, снижению пористости и увеличению доли мелких пор (последнее особенно важно).

Основными поставщиками высокодисперсных материалов для НЦОБ в настоящее время

являются зарубежные компании Almatiss, [www.almatis.com](http://www.almatis.com) (реактивный глинозем), Nabaltec, [www.nabaltec.de](http://www.nabaltec.de) (реактивный глинозем), Elkem, [www.elkem.com](http://www.elkem.com) (микрокремнезем). В России имеются производства, в которых микрокремнезем образуется при охлаждении и фильтровании печных газов в производстве металлического кремния, феррокремния и других кремниевых сплавов в электродуговых печах. Собранный из системы газоочистки микрокремнезем широко используется в производстве строительных материалов, вяжущих, модификаторов для строительных бетонов. Известны попытки использовать отечественный микрокремнезем вместо импортного в НЦОБ, но широкого применения этот метод не получил [2]. Отечественный реактивный глинозем в настоящее время производит только Боровичский комбинат огнеупоров.

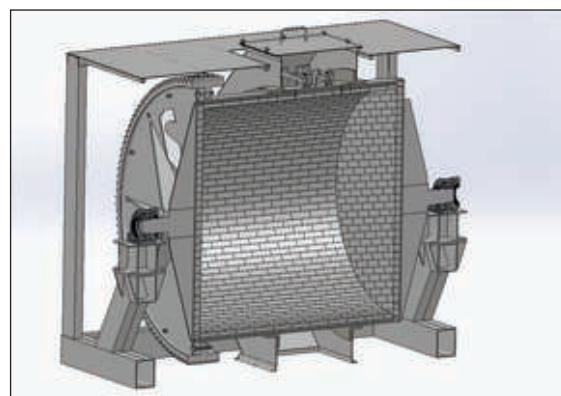
В НЦОБ микрокремнезем в отличие от реактивного глинозема влияет на его фазовый состав после твердения. По данным [3], основными продуктами гидратации высокоглиноземистого цемента являются кристаллогидрат  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , образующийся при температуре ниже  $21^\circ\text{C}$ , кристаллогидрат  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и аморфный  $\text{AH}_3$  ( $21\text{--}35^\circ\text{C}$ ), кристаллогидраты  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и  $\text{AH}_3$  ( $> 35^\circ\text{C}$ ). Кристаллогидраты  $\text{C}_2\text{AH}_8$  и  $\text{C}_3\text{AH}_6$  метастабильны и в зависимости от разных условий (температура, водоцементное отношение и др.) превращаются в  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и  $\text{AH}_3$ . Очевидно, что при проведении работ по бетонированию в зимних условиях формируются в основном гидраты  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , в летних условиях образуются  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и  $\text{AH}_3$ . В присутствии микрокремнезема кроме вышеперечисленных продуктов гидратации формируется фаза CASH.



Р. В. Зубащенко  
E-mail: [zroman7777@mail.ru](mailto:zroman7777@mail.ru)

При использовании микрокремнезема снижаются огнеупорность и коррозионная стойкость НЦОБ. Поэтому в последние годы микрокремнезем заменяют глиноземом [4]. При высоких температурах НЦОБ на основе матрицы из глинозема превосходят бетоны с микрокремнеземом по пределу прочности при изгибе в горячем состоянии. Обеспечить достаточную прочность бетона выше 1500 °С может только матрица из глинозема. Даже небольшое содержание  $\text{SiO}_2$  в бетоне (всего около 0,5 %) отрицательно влияет на высокотемпературную прочность. Это особенно актуально при производстве бетонов ответственного назначения, подверженных воздействию эрозии и механических нагрузок при высоких температурах. В этих условиях только матрица из глинозема представляется единственным решением [5].

Известно, что в среднетемпературной области (600–1600 °С) высокоактивные продукты деструкции вяжущего НЦОБ подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим в твердом состоянии и направленным на приближение гетерогенной композиции к химическому и физическому равновесию с температурой. Важнейшие физико-химические процессы в этом температурном интервале — спекание бетона и рекристаллизация минеральных фаз, обуславливающие формирование кристаллического сростка и керамической структуры материала. При применении матрицы на основе реактивного глинозема выше 1300 °С формируется высокотемпературное соединение  $\text{CA}_6$  (плавится инконгруэнтно при 1850 °С). Выход  $\text{CA}_6$  определяется содержанием глинозема. При использовании высокоглиноземистого цемента (>70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) содержание глинозема в матрице должно быть в 2,5 раза больше, чем цемента, для полного перехода  $\text{CaO}$  в  $\text{CA}_6$ . В бетонах на основе химически чистых сырьевых компонентов образование  $\text{CA}_6$  происходит за счет твердофазного взаимодействия с формированием прочного кристаллического сростка между частицами [5–7].



**Шаровая** мельница периодического действия сухого помола ЗАО «ПКФ «НК»

Известно, что реактивный глинозем — это глинозем, измельченный до размера слагающих его кристаллов (fully ground to primary crystal)  $d_{50}$  от 0,6 до 3,3 мкм и имеющий моно-, би- и мультимодальное распределение [4]. Сырьем для его получения служит безводный глинозем. В промышленности одним из наиболее распространенных способов получения безводного глинозема является мокрый способ Байера. Из боксита щелочным раствором извлекают алюминат натрия, из которого осаждают гидроксид алюминия. Прокаливанием получают безводный глинозем [8, 9].

Из нескольких кристаллических модификаций глинозема установлено существование форм  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем лишь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -формы являются чистым глиноземом.  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является, в сущности, соединением типа  $R_2\text{O} \cdot 11\text{--}12\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $R$  — Na или K) и  $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $R$  — Ca, Ba), возникающим при электроплавке (медленное охлаждение) или при рекристаллизации корунда в присутствии примесей [8]. Известно, что  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет кристаллы в виде ромбоэдров и представляет собой белый порошок с размерами порошинок 10–60 мкм в виде пористых сферолитов. Разработанные в ЗАО «ПКФ «НК» глиноземы

#### Характеристика разработанных бимодальных глиноземов ЗАО «ПКФ «НК» и их некоторых зарубежных аналогов

| Марка глинозема               | $D_{50}$ , мкм, не более | $D_{90}$ , мкм, не более | Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$ , не менее (лазерная дифракция) | Содержание $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не менее, % | Химический состав, мас. %          |                           |                                                         |                                    |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|
|                               |                          |                          |                                                                              |                                                             | $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не более | $\text{SiO}_2$ , не более | $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , не более | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не более |
| NK-Alumina 11 (ЗАО «ПКФ «НК») | 3,3                      | 10                       | 11000                                                                        | 90                                                          | 99                                 | 0,12                      | 0,3                                                     | 0,03                               |
| NK-Alumina 14 (ЗАО «ПКФ «НК») | 2,5                      | 5,5                      | 14000                                                                        | 95                                                          | 99                                 | 0,03                      | 0,3                                                     | 0,03                               |
| CL 370* (Almatis)             | 2,5                      | —                        | 3,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)                                              | —                                                           | —                                  | —                         | 0,1                                                     | —                                  |
| E-SY 1000* (Almatis)          | 1,7                      | —                        | 2,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)                                              | —                                                           | —                                  | —                         | 0,2                                                     | —                                  |
| NO 615-30* (Nabaltec)         | 2                        | —                        | 5,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)                                              | 96                                                          | 99,6                               | 0,05                      | 0,2                                                     | 0,03                               |
| NO 625-30* (Nabaltec)         | 2                        | —                        | 3,0 $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)                                              | 96                                                          | 99,7                               | 0,05                      | 0,1                                                     | 0,03                               |

\* Указаны значения показателей, представленные производителем.

NK-Alumina 11 и NK-Alumina 14 получены сухим помолом этого материала и содержат не менее 90 и 95 %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно (см. таблицу).

Следует отметить, что если в молотом глиноземе присутствуют недоизмельченные пористые агломераты, то сложенные отдельными кристаллами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сферолиты поглощают часть воды затворения и поэтому влияют на реологию бетона. В результате этого при укладке бетона приходится добавлять больше воды для обеспечения необходимых формовочных свойств [10]. Известно, что достижение предельно тонкого измельчения может быть получено с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Опыт измельчения глинозема в производственных условиях показал, что помол с применением ПАВ позволил повысить его удельную поверхность на 25–28 %. При измельчении исходного глинозема разрушается его сферолитовое строение. Известно, что поверхность образующихся при измельчении новых частиц адсорбирует ПАВ, что устраняет их агрегирование. Проникая в микротрещины материала, ПАВ снижает его сопротивляемость помолу (возникают расклинивающие напряжения в микротрещинах). Тонкое и сверхтонкое механическое измельчение производят в различных устройствах: в шаровых, планетарных, вибрационных, струйных мельницах, атриторах ([www.eirich.com](http://www.eirich.com), [www.netzsch.com](http://www.netzsch.com)) [11]. Наиболее простым устройством является шаровая мельница, чем и объясняется выбор этого помольного агрегата (см. рисунок). Технические характеристики мельницы ЗАО «ПКФ «НК» приведены ниже:

|                                                     |         |
|-----------------------------------------------------|---------|
| Производительность, кг/сут.....                     | 450–700 |
| Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг... 1,6–2,0 |         |
| Мощность электродвигателя, кВт.....                 | 37      |
| Объем барабана (с футеровкой), м <sup>3</sup> ..... | 3,1     |
| Материал футеровки и мелющих тел.....               | Корунд  |

Известно, что при вращении мельницы мелющие тела поднимаются по барабану в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на тело. После достижения критической высоты мелющие тела скатываются вниз и измельчают материал, истирая его о поверхность футеровки или других шаров либо дробя материал ударами при падении. Для устранения загрязнения измельчаемого материала исполь-

зовали корундовую футеровку и корундовые мелющие тела. Опыт показал, что на интенсивность его помола влияют такие технологические параметры, как частота вращения мельницы, количество мелющих тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, и продолжительность.

Часто используется следующая классификация порошкообразных материалов: 1–100 нм — ультрадисперсные порошки, 100 нм – 10 мкм — тонкодисперсные, 10–200 мкм — среднелдисперсные, 200–1000 мкм — грубодисперсные [12]. В соответствии с этой классификацией порошки разработанных глиноземов могут быть отнесены к тонкодисперсным. Такой подход к названию разработанных материалов хорошо характеризует их дисперсность.

Согласно [5, 13], материалы с широким распределением частиц по размерам (би- и мультимодального распределения) отличаются более плотной упаковкой, чем материалы с мономодальным зерновым распределением. Глиноземы NK-Alumina 11 ( $d_{50} < 3,3$  мкм) и NK-Alumina 14 ( $d_{50} < 2,5$  мкм) имеют бимодальное распределение и содержат субмикронную фракцию ( $< 1$  мкм) в количестве 15–20 и 25–30 % соответственно. Как известно, зерна применяемого для НЦОБ высокоглиноземистого цемента (Secar-71 и др.), имеют  $d_{50} = 10 \div 15$  мкм и  $d_{90} = 45 \div 50$  мкм. Учитывая зерновой состав матричных компонентов (глинозема и высокоглиноземистого цемента), можно увидеть, что разработанные глиноземы достраивают гранулометрию вяжущего, обеспечивая тем самым высокий уровень эксплуатационных свойств бетонов на их основе.

\*\*\*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения по теме «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Соглашение № 075-11-2020-038 от 14 декабря 2020 г.*

## Библиографический список

1. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. Земляной, К. Г. Сравнительные характеристики микрокремнезема различных производителей / К. Г. Земляной, И. В. Кормина, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 8–17.

3. Boris, R. Effect of holding temperature on properties of different types of heat-resistant concrete / R. Boris, V. Antonovich, R. Stonis [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 397–400.

**Борис, Р.** Воздействие температуры выдержки на свойства различных типов жаростойкого бетона / Р. Борис, В. Антонович, Р. Стонис [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 26–30.

4. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
5. **Шнабель, М.** Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели / М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 119–126.
6. **Зубащенко, Р. В.** Интенсификация спекания низкоцементных бетонов корундового состава / Р. В. Зубащенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 8. — С. 18–20.
7. **Перепелицын, В. А.** Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепелицын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.
8. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с.
9. **Воскобойников, В. Г.** Общая металлургия : уч. для вузов / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. — М. : Металлургия, 2000. — 768 с.
10. **Шнабель, М.** Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы / М. Шнабель, А. Бур, Р. Кокегей-Лоренц [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 91–97.
11. **Мамыкин, П. С.** Технология огнеупоров / П. С. Мамыкин, К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1970. — 488 с.
12. **Рыжонков, Д. И.** Наноматериалы : уч. пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с.
13. **Kashcheev, I. D.** Specifications for molded materials used in refractory linings / I. D. Kashcheev // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 57–59.
- Кащеев, И. Д.** Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок / И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 43–46. ■

Получено 30.01.21

© В. И. Кузин, Р. В. Зубащенко, Д. А. Тимошенко,  
М. А. Трубицын, 2021 г.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

**Тезисы докладов по основным темам:**

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для стекольной промышленности
  - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей



**[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)**

УДК 662.741.323:662.998-494]:621.1.016.4

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ ВАННЫХ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО РАСПЛАВА

Наибольшее распространение при производстве волокнистой теплоизоляции с использованием мелкодисперсного сырья (до 10–15 мм) или непрочных легко рассыпающихся горных пород получили ванные печи. Температурное поле жидкой ванны при подковообразном движении газов в рабочем пространстве печи отличается существенной неравномерностью, обусловленной ограниченной дальностью газовых факелов. Сжигание природного газа в рабочем пространстве печи производится с высоким коэффициентом расхода воздуха при полном отсутствии химического недожога. По мере транспортировки дымовых газов от регенератора до трубы количество подсосов возрастает на 44,85 %. Отходящие от регенератора газы характеризуются относительно высокой температурой (570–600 °C) и значительным запасом тепла (до 2022,09 кВт), что требует их дальнейшей утилизации. Тепловой КПД ванной регенеративной печи составляет 39,04 %.

**Ключевые слова:** ванная регенеративная печь, минеральный расплав, неравномерность температурного поля, тепловой КПД.

Для получения минерального расплава при производстве волокнистой теплоизоляции с использованием мелкодисперсного сырья (до 10–15 мм) или непрочных легко рассыпающихся горных пород наиболее рациональным следует считать применение ванн печей [1], в которых процесс нагрева и расплавления шихтовых компонентов осуществляется за счет внешнего тепла, поступающего от факела, развивающегося над поверхностью бассейна. Для отопления рекуперативных печей используют жидкое топливо (продукты перегонки нефти, мазут) или газообразное (генераторный, коксовый или природный газ). Такие плавильные агрегаты способны обеспечивать практически любую максимальную производительность (в реальных пределах до 6–8 т/ч). Их принято считать печами-теплообменниками [2], в которых выделение теплоты вне технологической зоны и последующая ее передача нагреваемым материалам осуществляются в результате теплообменных процессов конвекцией или излучением, уровень совершенства которых определяет показатели работы плавильного агрегата. Для

обеспечения камерного режима работы печи, в соответствии с требованиями которого должна обеспечиваться равномерность распределения температуры газовой среды по всему объему рабочего пространства [3], используется рассредоточенный подвод теплоты при организации его факельного сгорания с существенной циркуляцией газов при максимальной степени их черноты. Для этой цели могут применяться все типы ванн печей: с подковообразным, продольным или поперечным направлением движения пламени [4].

При использовании низкокалорийного топлива необходимая технологическая температура для получения минерального расплава (1500–1550 °C) может быть достигнута с помощью регенеративного или рекуперативного подогрева воздуха до температуры порядка 800–1000 °C отходящими из рабочего пространства газами с температурой выше 1500 °C [5]. Рекуперативный подогрев воздушного дутья используют в основном на малых печах. Его температурный уровень не превышает 700 °C. Этот способ утилизации тепла отходящих газов является менее экономичным, а его использование оправданно только пониженными капитальными и эксплуатационными затратами, а также стабильностью уровня подогрева воздуха и температуры рабочего пространства [6]. В обоих случаях более глубокая утилизация физической теплоты потока дымовых газов может быть организована с использованием котлов-утилизаторов или водяных экономайзеров [7].



В. И. Матюхин  
E-mail: matyhin53@mail.ru

Наибольшее распространение в промышленности получили ванны регенеративные печи с площадью зеркала расплава 48 и 62 м<sup>2</sup> [8]. Основную часть такого агрегата (рис. 1) составляет рабочая камера, которая состоит из бассейна ванной печи 1, перекрытого сверху распорным сводом.

Бассейн ванной печи 1 представляет собой резервуар, наполненный расплавляемыми материалами и жидким расплавом. Его стены и дно изготовлены из огнеупорных материалов, и он располагается, как правило, на отдельном фундаменте с внутренней формой в виде параллелепипеда. Иногда для устранения застойных зон движения расплава он может быть заужен в выработочной части.

В пламенном пространстве печи, ограниченном стенами, сводом 4 и подом 2, в его торцевой части располагаются отверстия, являющиеся влетами горелочных устройств шахтного типа 3. Они обеспечивают подачу топлива 6 и воздуха в рабочее пространство, их перемешивание, устойчивое факельное сжигание, а также организацию движения и удаления технологических газов и продуктов сгорания. В регенеративных ваннах печах для обеспечения равномерности распределения газов по сечению рабочего пространства наиболее часто применяют подковообразное движение газов [9], при котором периодически меняется направление движения факелов.

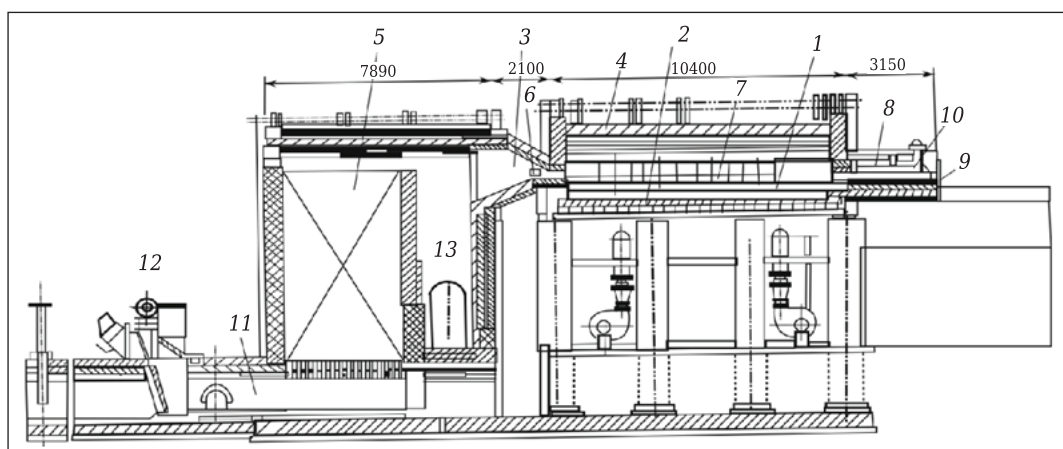
С боковых сторон рабочего пространства располагаются загрузочные устройства 7 для подачи шихтовых материалов на переплав. Образуемый в результате плавления расплав удаляется из бассейна через специальную футерованную камеру (фидер 8), предназначенную для выравнивания химического состава и температуры жидких продуктов. Для этого в ней

могут использоваться раскаленные газы, поступающие из рабочего пространства, либо образующиеся при сжигании дополнительного топлива в горелочном устройстве 10, расположенном в своде или поперек сечения канала электрическими нагревателями. Выпуск расплава из фидера производится через водоохлаждаемую летку 9, устанавливаемую в его свободном торце. Блок регенераторов 5 или рекуператоров размещается рядом с торцевой стенкой плавильного пространства и соединяется с ним посредством горелочных устройств.

Для осаждения пыли отводимых газов из рабочего пространства между теплоутилизирующими устройствами и плавильной камерой располагаются шлаковики 13, представляющие собой вертикальную огнеупорную камеру с возможностью сбора и удаления пыли из ее нижней части. Через них же осуществляется предварительный нагрев футеровки печи в период выводки.

Изменение направления движения газов в рабочем пространстве осуществляется через установленный промежуток времени при помощи перекидного устройства 12, устанавливаемого сразу после регенератора на газоотводящем канале, идущем к дымовой трубе. В рекуперативных печах, в которых направление движения газов не изменяется, требуемый температурный режим обеспечивается распределенной подачей теплоносителя через несколько горелочных устройств с отводом газообразных продуктов через отдельный газоход.

На одном из минераловатных заводов России используется регенеративная ванная печь с площадью рабочего пространства 62 м<sup>2</sup>. Подача топлива в количестве 625 м<sup>3</sup>/ч в горелочные устройства производится через две фурмы в двух влетах, установленные с боковой стороны



**Рис. 1.** Регенеративная ванная печь для плавки минерального сырья: 1 — бассейн-ванна; 2 — подина; 3 — влеты горелочных устройств; 4 — свод; 5 — регенератор; 6 — зона подачи газообразного топлива; 7 — загрузочные окна; 8 — фидер; 9 — водоохлаждаемая летка; 10 — горелка отопления фидера; 11 — газоотводящий канал; 12 — перекидное устройство; 13 — шлаковик

под углом 45° к направлению потока горячего воздуха. Образующиеся в результате сжигания топлива газы совершают подковообразное движение в рабочем пространстве, отдавая часть своего тепла расплавленному шлаку, и покидают печь через регенератор, перекидное устройство и отсечной клапан на трубу высотой 60 м. Реверсивное переключение клапанов на печи осуществляют через каждые 30 мин.

Исходные материалы состоят из доменного шлака в смеси с собственными отходами при среднем их количестве 77,62 % и порфирита в количестве 22,38 %. Их химический состав представлен в табл. 1.

Выпуск расплава из печи производят через водоохлаждаемую ленту на двухвалковую центрифугу. Химический состав расплавленного продукта зависит от состава исходной шихты и представлен в следующем виде, %: SiO<sub>2</sub> 42,18, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,45, FeO 1,41, TiO<sub>2</sub> 1,74, CaO 25,52, MgO 8,61; модуль кислотности 1,63.

Для изучения реального состояния тепловой работы ванной печи при разработке технических мероприятий по увеличению ее производительности, снижению энергетических затрат и улучшению условий эксплуатации были выполнены ее теплотехнические исследования [10]. Особенности процесса сжигания газообразного топлива в рабочем пространстве ванной печи изучали на основании данных о химическом составе газов, отобранных из рабочего пространства при входе в регенератор, а также по их температуре. Пробы газа отбирали с помощью водоохлаждаемого зонда, устанавливаемого через смотровое окно в торцевой части печи, через равные промежутки времени в течение дымового периода при помощи электрического компрессора. Затем пробы помещали в стеклянные бюретки с последующим анализом на ручном газоанализаторе типа ГХП-3. Результаты замеров и расчетов приведены в табл. 2.

Значения коэффициента расхода воздуха  $\alpha$ , доли ед., определяли по формуле [11]

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79 \cdot O_2}{21 \cdot N_2}},$$

где O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> — содержание соответствующих компонентов в газе, %.

Анализ полученных данных показал, что сжигание природного газа в ваннных печах производится с высоким коэффициентом расхода воздуха при полном отсутствии химического недожога. Причем, скорее всего, избыток воздуха на горение объясняется неконтролируемым и неуправляемым его подсосом из окружающей среды через отверстия и неплотности в футеровке рабочего пространства при работе печи на естественной тяге трубы.

Температуру газов на входе в печь измеряли с помощью отсасывающей водоохлаждающей термомпары с градуировкой ТПП-1. Спай термомпары помещали в кварцевый колпачок, который закрепляли внутри кварцевого экрана, свободно вставляемого в водоохлаждаемый корпус. Высокое разрежение, создаваемое компрессором, обеспечивает омывание колпачка со спаем термомпары горячими газами с высокой скоростью (>100 м/с), а кварцевый экран, приобретающий температуру просасываемого газа, защищает колпачок от влияния теплового потока излучением окружающих стен. Из показаний отсасывающей термомпары (рис. 2) видно, что в дымовой период температура газов при входе в регенератор изменяется от 1087 до 1163 °С на 76 град при среднем значении 1139 °С. В воздушный период горячий воздух изменяет свою температуру от 958 до 905 °С на 53 град при среднем значении 932 °С.

Визуальные наблюдения за развитием факельного процесса в рабочем пространстве печи показали, что образующийся факел сразу после формирования смещается к своду. Такой

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, %

| Материал      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | Модуль кислотности, доли ед. |
|---------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|-------|------|------------------------------|
| Доменный шлак | 36,98            | 11,32                          | 0,97 | 1,22             | 36,86 | 7,44 | 1,09                         |
| Порфирит      | 70,87            | 10,34                          | 2,30 | 0,36             | 4,58  | 3,21 | 10,42                        |

Таблица 2. Характеристика отходящих из печи газов

| Зона отбора пробы | Время отбора от начала дымового периода, мин | Состав газа, %  |                |     |                | Коэффициент расхода воздуха, доли ед. |
|-------------------|----------------------------------------------|-----------------|----------------|-----|----------------|---------------------------------------|
|                   |                                              | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO  | N <sub>2</sub> |                                       |
| Справа            | 1                                            | 8,8             | 5,6            | 0,0 | 85,6           | 1,326                                 |
|                   | 6                                            | 8,2             | 6,6            | 0,0 | 85,2           | 1,411                                 |
|                   | 11                                           | 8,8             | 5,8            | 0,0 | 85,4           | 1,343                                 |
|                   | 16                                           | 9,0             | 5,4            | 0,0 | 85,6           | 1,311                                 |
| Среднее           | —                                            | 8,7             | 5,85           | 0,0 | 85,45          | 1,348                                 |
| Слева             | 3                                            | 8,4             | 6,0            | 0,0 | 85,6           | 1,343                                 |
|                   | 8                                            | 9,2             | 5,4            | 0,0 | 85,4           | 1,312                                 |
|                   | 12                                           | 9,0             | 5,4            | 0,0 | 85,6           | 1,311                                 |
|                   | 19                                           | 9,0             | 5,4            | 0,0 | 85,6           | 1,311                                 |
| Среднее           | —                                            | 8,9             | 5,55           | 0,0 | 85,55          | 1,319                                 |

характер движения газов не может обеспечить равномерного прогрева всей поверхности ванны и связан в основном с низкой кинетической энергией газовых струй.

Результаты исследований температурного поля ванны (рис. 3), полученные по данным инструментальных замеров температуры поверхности расплава с помощью высокотемпературного пирометра «Термоскоп-100ВТ» при расположении факела слева, показывают, что его дальность не превышает половины длины ванны, а отходящие газы заворачиваются в дымоотводящий канал, охватывая не более 45 % площади пода рабочего пространства. Остальная часть ванны характеризуется пониженной температурой (<1500 °С). На фоне относительно высокой температуры ванны вдоль ее боковых поверхностей располагаются зоны с пониженной температурой (1410–1430 °С), в которых производится загрузка исходной шихты.

При отоплении ванн печей природным газом представляется целесообразным увеличение скоростных характеристик факела за счет введения в него дополнительных высокоскоростных струй компрессорного воздуха. В результате турбулизации струйных процессов и повышения их динамических характеристик могут значительно улучшаться процессы перемешивания топлива и воздуха, создания настильного и жесткого газового потока с интенсификацией направленного теплообмена в рабочем пространстве. Практика использования компрессорного воздуха для интенсификации тепломассообменных процессов в ванн печах [12] указывает на возможность снижения расхода топлива при прочих равных условиях на 15–16 %. При этом ожидается увеличение тепловых потоков на ванну на 24–26 %.

Для оценки герметичности газоотводящих каналов печи исследовали изменение состава газов

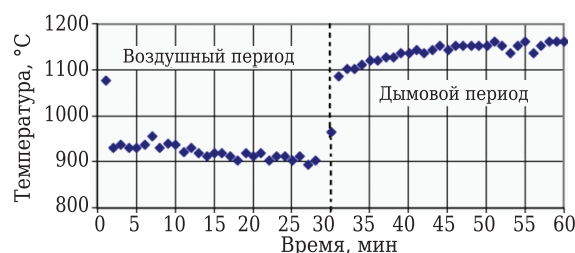


Рис. 2. Изменение температуры газов на входе в печь

после регенератора и перед трубой (табл. 3). Анализ изменений коэффициента расхода воздуха показал, что по мере прогрева насадки дымовыми газами коэффициент расхода воздуха после регенератора возрастает от 1,314 до 1,376, на 4,72 %, за счет подсосов воздуха через его неплотности, количество которого достигает 41,5 %.

Результаты исследований состава газов перед трубой показали, что между изменениями направления движения газов в рабочем пространстве печи в дымовой период подсосы холодного воздуха в отходящих газах первоначально (в течение 10–15 мин) возрастают примерно на 170 м³/ч, а затем в воздушный период снижаются примерно на ту же величину. В среднем же на пути от регенератора до трубы количество подсосов воздуха возрастает на  $\frac{1,941-1,34}{1,34} \cdot 100 = 44,85$  %.

Поверочный расчет регенератора в соответствии с данными [11] показал, что при использовании насадки «Сименс» размерами 120×120 мм количество теплоты воздуха увеличивается на 2896 кВт. При этом температура отходящих газов на выходе из регенератора не превышает 610 °С, а тепловые потери с отводимыми газами составляют не менее 2022 кВт. При среднем коэффициенте теплопередачи в насадке реге-

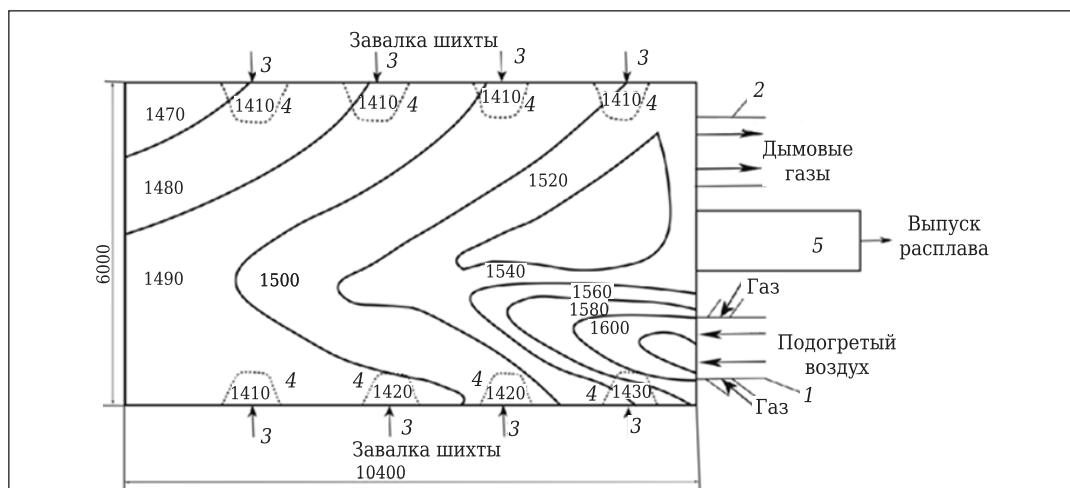


Рис. 3. Температурное поле рабочего пространства ванной печи: 1 — влет горелочного устройства; 2 — газоотводящий канал; 3 — загрузочное устройство; 4 — завалочные кучи шихты; 5 — фидер; цифры у кривых — температура поверхности ванны, °С

Таблица 3. Изменение состава газов в газоотводящем канале

| Место отбора пробы | Время отбора после начала дымового периода, мин | Состав газов, % |                |     |                | Коэффициент расхода воздуха, доли ед. | Температура, °С |
|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------|----------------|-----|----------------|---------------------------------------|-----------------|
|                    |                                                 | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO  | N <sub>2</sub> |                                       |                 |
| После регенератора | 3                                               | 9,6             | 5,4            | 0,0 | 85,0           | 1,314                                 | 570             |
|                    | 8                                               | 8,8             | 5,6            | 0,0 | 85,6           | 1,326                                 | 600             |
|                    | 13                                              | 8,6             | 5,8            | 0,0 | 85,8           | 1,345                                 |                 |
|                    | 18                                              | 8,4             | 6,2            | 0,0 | 85,4           | 1,376                                 |                 |
| Среднее            |                                                 | 8,85            | 5,7            | 0,0 | 85,45          | 1,340                                 | 585             |
| Перед трубой       | 3                                               | 6,4             | 10,4           | 0,0 | 83,2           | 1,888                                 | 317             |
|                    | 8                                               | 6,0             | 11,0           | 0,0 | 83,0           | 1,924                                 | 367             |
|                    | 13                                              | 6,0             | 11,0           | 0,0 | 83,0           | 1,924                                 | 388             |
|                    | 18                                              | 6,4             | 10,4           | 0,0 | 83,3           | 1,886                                 | 393             |
|                    | 30                                              | —               | —              | —   | —              | —                                     | 424             |
| Среднее            |                                                 | 6,2             | 10,7           | 0,0 | 83,13          | 1,941                                 | 378             |

нератора около 4,29 Вт/(м<sup>2</sup>·К) общая расчетная поверхность теплообмена составляет 1114 м<sup>2</sup> при объеме кладки 75,27 м<sup>3</sup>. Сравнение ее с реальным объемом насадки регенератора (86 м<sup>3</sup>) указывает на хорошее соответствие этих показателей с расчетными данными.

Для установления непроизводительных расходов теплоты, выбора путей снижения энергетических затрат на производство минерального расплава и повышения производительности плавильного агрегата по результатам экспериментальных исследований был составлен тепловой баланс печи по известной методике [11]. В стационарном режиме работы ванной печи проведены исследования мгновенного выхода расплава с использованием мерного ковша. Температуру расплава определяли с помощью погружной термопары градуировки ТХА в комплекте с мультиметром типа ДТ 830В и пирометра спектрального излучения типа «Термоскоп-100ВТ». Результаты замеров приведены в табл. 4.

Для определения теплоемкости расплава использовали данные его химического состава и справочные материалы [13]. Потери теплоты через кладку печи вследствие теплопроводности и потерь теплоты с охлаждающей водой устанавливали по выражениям:

$$Q_5 = Q_{5m} + Q_{5охл},$$

$$Q_{5m} = \alpha_F(t_{ст} - t_в)F, \text{ кВт},$$

где  $\alpha_F$  — коэффициент теплоотдачи от стенки в окружающую среду. По данным [14], его величину устанавливали по эмпирическим формулам: для вертикальных стен  $\alpha_F = 8 + 0,06t_{ст}$ ; для горизонтальных поверхностей, обращенных

вверх,  $\alpha_F = 10 + 0,05t_{ст}$ ; для горизонтальных поверхностей, обращенных вниз,  $\alpha_F = 7 + 0,05t_{ст}$ ;  $t_{ст}$  — средняя температура поверхности стенки, °С;  $t_в$  — температура окружающей среды, °С;  $F$  — внешняя поверхность печи, м<sup>2</sup>.

$$Q_{5охл} = G_{H_2O} C_{H_2O} (t''_{H_2O} - t'_{H_2O}), \text{ кВт},$$

где  $G_{H_2O}$  — средний расход воды, кг/ч (его величину определяли весовым методом с использованием мерной посуды объемом 13 л);  $t'_{H_2O}$  и  $t''_{H_2O}$  — температура воды на входе в охлаждаемый элемент и выходе из него, °С (температуру воды фиксировали ртутным термометром с точностью 0,5 град).

Теплоту эндотермических реакций при получении минерального расплава определяли как разность между приходом теплоты в рабочее пространство ванной печи и установленными расходными статьями его теплового баланса. По результатам экспериментальных измерений был составлен сводный тепловой баланс рабочего пространства печи (табл. 5).

Результаты исследований показывают, что суммарный тепловой КПД ванной регенеративной печи составляет 24,79 + 14,25 = 39,04 %. Обращает на себя внимание значительная доля тепловых потерь с отходящими газами (49,00 %). С учетом тепла подогретого воздуха общие потери тепла с газами из печи составили 3909,08 – 1698,29 = 2210,79 кВт, или 27,71 % общего прихода тепла, что равносильно 217,36 м<sup>3</sup>/ч природного газа. Дальнейшая утилизация тепла отходящих газов возможна только при использовании после регенератора дополнительных теплоутилизационных устройств (котел-утилизатор, водяной эконо-

Таблица 4. Результаты исследований расплава

| Масса единичной пробы, кг | Время налива, с | Производительность печи по расплаву, кг/ч | Температура  |      |                  |
|---------------------------|-----------------|-------------------------------------------|--------------|------|------------------|
|                           |                 |                                           | по термопаре |      | по пирометру, °С |
|                           |                 |                                           | mB           | °С   |                  |
| 5,94                      | 3,82            | 5597,91                                   | 54,1         | 1350 | 1302, 1377,      |
| 5,80                      | 5,18            | 4030,89                                   | 55,2         | 1382 | 1449, 1375,      |
| 4,12                      | 3,97            | 3736,02                                   | 55,6         | 1394 | 1359             |
| Среднее                   | —               | 4454,94                                   | —            | 1375 | 1384             |

Таблица 5. Сводный тепловой баланс ванной печи

| Приход теплоты                          |         |       | Расход теплоты                                           |         |       |
|-----------------------------------------|---------|-------|----------------------------------------------------------|---------|-------|
| статья                                  | в кВт   | в %   | статья                                                   | в кВт   | в %   |
| 1. Химическая теплота топлива           | 6278,82 | 78,71 | 1. Физическая теплота расплава                           | 1977,55 | 24,79 |
| 2. Физическая теплота подогрева воздуха | 1698,29 | 21,29 | 2. Физическая теплота отходящих газов                    | 3909,08 | 49,00 |
| Всего                                   | 7977,11 | 100   | 3. Потери теплоты через кладку                           | 783,17  | 9,82  |
|                                         |         |       | 4. Потери теплоты с охлаждающей водой                    | 170,39  | 2,14  |
|                                         |         |       | 5. Теплота эндотермических реакций на расплавление шлака | 1136,72 | 14,25 |
|                                         |         |       | Всего                                                    | 7977,11 | 100   |

майзер). Это мероприятие потребует дополнительной герметизации нижнего строения печи и установки дополнительного оборудования. Потери теплоты через футеровку можно сократить также за счет использования дополнительной теплоизоляции и герметизации рабочего пространства.

Предлагаемые мероприятия потребуют также совершенствования системы КИПиА, поэтому вопрос об их рациональной структуре следует рассмотреть отдельно.

#### Библиографический список

1. Лисиенко, В. Г. Стекловарение: теплотехника, моделирование, управление и экология / В. Г. Лисиенко, Ю. В. Крючков, С. Н. Гуцин, В. Б. Кутыин. — Екатеринбург : Уральский центр академического обслуживания, 2010. — 452 с.
2. Ярошенко, Ю. Г. Теплофизические основы тепловой работы металлургических слоевых печей и агрегатов: учебное пособие / Ю. Г. Ярошенко, В. С. Швыдкий, Н. А. Спирин [и др.]. — Екатеринбург : АМК «День РА», 2019. — 464 с.
3. Зобнин, Б. Ф. Нагревательные печи / Б. Ф. Зобнин. — М. : Машиностроение, 1964. — 311 с.
4. Волгина, Ю. М. Теплотехническое оборудование стекольных заводов / Ю. М. Волгина. — М. : Стройиздат, 1982. — 276 с.
5. Батищев, В. Е. Энергосбережение : справ. пособие / В. Е. Батищев, Б. Г. Мартыненко, С. Л. Сысков, Я. М. Щелоков. — Екатеринбург : Энерго-пресс, 2000. — 338 с.
6. Лисиенко, В. Г. Хрестоматия энергосбережения : справ. изд. В 2 кн. / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2005. — 768 с.
7. Войнов, А. П. Котлы-утилизаторы и энерготехнологические агрегаты / А. П. Войнов, В. А. Зайцев, Л. И. Курперман, Л. Н. Сидельников ; под ред. Л. Н. Сидельникова. — М. : Энергоатомиздат, 1989. — 272 с.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования тепловой работы ванной печи для получения минерального расплава показали, что:

- сжигание природного газа в рабочем пространстве печи производится с высоким коэффициентом расхода воздуха при полном отсутствии химического недожога, что связано, по-видимому, со значительными неконтролируемыми и управляемыми подсосами из окружающей среды через отверстия и неплотности футеровки при работе печи на самотяге;

- при отоплении ванн печей представляется целесообразным увеличение скоростных характеристик факела. Это может быть реализовано за счет правильной организации процессов сжигания топлива с использованием дополнительной принудительной подачи воздуха от отдельного вентилятора на горелочные устройства [12];

- газоплотность регенератора можно считать удовлетворительной. По мере транспортировки дымовых газов от регенератора до трубы количество подсосов возрастает на 44,85 %;

- отходящие от регенератора газы характеризуются относительно высокой температурой (570–600 °С) и значительным запасом тепла (до 2022,09 кВт), что требует их утилизации с установкой котла-утилизатора или экономайзера. При этом возможно получение горячей воды или пара в количестве 2–3 т/ч при давлении не более 8 кПа;

- исследования теплового баланса печи свидетельствуют о работе ее с тепловым КПД 39,04 %, что для ванн печей такого типа считается вполне удовлетворительным.

8. Козлов, А. С. Теплотехника регенеративных стекловаренных печей / А. С. Козлов. — М. : Легпромбытиздат, 1990. — 144 с.

9. Лисиенко, В. Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование : справ. изд. В 3 кн. / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. — М. : Теплотехник, 2004. — 832 с.

10. Курочкин, Б. Н. Теплотехнические испытания мартовских печей / Б. Н. Курочкин. — М. : Металлургия, 1972. — 208 с.

11. Китаев, Б. И. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Б. И. Китаев, Б. Ф. Зобнин, В. Ф. Ратников [и др.]. — М. : Металлургия, 1970. — 528 с.

12. Гуцин, С. Н. Моделирование и управление тепловой работой стекловаренных печей / С. Н. Гуцин, В. Г. Лисиенко, В. Б. Кутыин. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1997. — 398 с.

13. Ладыгичев, М. Г. Сырье для черной металлургии : справ. изд. В 2 т. / М. Г. Ладыгичев, В. М. Чижикова, В. И. Лобанов [и др.]. — М. : Машиностроение, 2001. — 896 с.

14. Воронов, Г. В. Конструирование и расчет сушильных печей и установок литейного производства / Г. В. Воронов, С. Н. Гуцин, М. Д. Казяев [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. — 264 с. ■

Получено 11.03.21

© В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, Э. Г. Кох, 2021 г.

Д. т. н. С. А. Суворов, д. т. н. А. П. Шевчик, к. т. н. В. В. Козлов (✉),  
к. т. н. Н. В. Арбузова

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

УДК 666.762.36+666.762.11]:[621.746.329:66.043.1

## ПОДАВЛЕНИЕ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ И РЕСУРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Приводятся экспериментальные исследования изменений поровой структуры и физико-технических свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в разных условиях декарбонизации и образования на их горячей поверхности защитного регулятивного слоя, подавляющего обезуглероживание материала огнеупора и массообмен между футеровкой и потоком шлакового расплава. Рассмотрены результаты промышленных испытаний карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в рабочем слое футеровки 400-т сталеразливочного ковша, а также топография и расходные удельные коэффициенты огнеупоров по функциональным зонам футеровки ковша, количество продуктов разрушения огнеупоров футеровки за период ее эксплуатации.

**Ключевые слова:** карбонированные шпинельнокорундовые огнеупоры, пористая структура, декарбонизация, регулятивное торможение, массообмен, расходный удельный коэффициент футеровки, сталеразливочный ковш, коэффициенты для функциональных зон футеровки.

Среди карбонированных циркониевых, периклазовых, корундовых и высокоглиноземистых огнеупоров по значимости, объему производства и использования после периклазовых можно выделить насыщенные углеродом (2,5–12,5 мас. %) карбонированные шпинельнокорундовые огнеупоры, например в рабочем слое футеровки сталеразливочных ковшей в зоне металлической ванны, продувочных блоков, фурм для производства металла, свободного от загрязнений продуктами разрушения огнеупоров. Карбонированные шпинельнокорундовые материалы и изделия, как и другие вышеперечисленные, проявляют свои преимущества перед другими видами огнеупоров при подавлении или торможении выгорания углерода, которое является их главным недостатком [1, 2]. К недостаткам относят также деуглеродизацию [3, 4], сопровождающуюся разрыхлением структуры, повышением пористости и ускоренным растворением в шлако-металлических расплавах; склонность к структурному растрескиванию и скалыванию в результате физико-химических

объемных преобразований и термомеханических напряжений при превышении их критических значений [5, 6]. Снижение рисков разрушения и увеличение ресурса эксплуатации конструкций (футеровки и др.), выполненных из карбонированных изделий, должны обеспечиваться обоснованными научно-техническими решениями [7, 8], позволяющими противостоять факторам, воздействующим на карбонированные изделия. Эти решения должны основываться на выборе вещественного и химического составов огнеупора, содержания в нем углерода, низкой открытой пористости с ограниченными размерами пор, препятствующими или затрудняющими проникновение в огнеупорные изделия агрессивных реагентов [9, 10], а также на методах и способах восстановления и наращивания изношенных зон футеровки, нейтрализации активности шлаков [11–16].

Цель настоящей работы — исследование поровой структуры и физико-технических свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в разных условиях декарбонизации, образования на поверхности огнеупора защитного регулятивного слоя, тормозящего и/или подавляющего обезуглероживание огнеупорного материала; промышленные испытания карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в рабочем слое 400-т сталеплавильных ковшей.

Для исследований использовали образцы 12 исходных базовых химических составов 7-компо-



В. В. Козлов

E-mail: chemic@yandex.ru

нентной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_{\text{мет}}\text{--Суглерод}$  из выделенной области, ограниченной следующим составом, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70,0–92,0,  $\text{MgO}$  1,8–8,0,  $\text{CaO}$  0,04–0,25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,7–2,15,  $\text{SiO}_2$  0,15–3,8,  $\text{Al}_{\text{мет}}$  2,0–3,5,  $\text{Суглерод}$  2,5–12,5. Структура образцов формировалась образованием фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{--C}$  в определенном соотношении в зависимости от температуры, исходного химического состава фаз, участвующих в образовании барьерного слоя, защищающего огнеупор от выгорания углерода. Проведены успешные промышленные испытания нового вида огнеупоров в кладке рабочего слоя футеровки 400-т сталеразливочных ковшей.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Открытую пористость, кажущуюся плотность исследуемых образцов определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности при сжатии при комнатной температуре — по ГОСТ 4071.1–94, предел высокотемпературной прочности при изгибе (1300 °С, среда — окислительная) — по ГОСТ 31040–2002, химический состав сырьевых материалов и пресс-масс — по ГОСТ 2642, содержание углерода — по ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96). Для определения термостойкости образцы устанавливали в предварительно разогретую печь до 1300 °С, через 10 мин извлекали из нее и помещали в проточную воду при 20 °С на 5 мин. Затем образцы извлекали из воды и устанавливали на подложку при комнатной температуре на 5 мин. Цикл повторяли до возникновения локальных трещин или до потери 20 % массы образца от первоначальной. Испытания на термостойкость проводили на пяти образцах. Степень окисления углерода определяли на отпрессованных термообработанных при 300 °С образцах с размерами ребра 40 и 50 мм.

Степень окисления  $n$ , %, углерода по выраженным на срезе образца зонам (серой обезуглероженной и черной необезуглероженной) вычисляли по формуле

$$n_1 = \frac{S_{\text{общ}} - S_{\text{черн}}}{S_{\text{общ}}} \cdot 100,$$

где  $S_{\text{общ}}$  — общая площадь сечения разрезанного образца, мм;  $S_{\text{черн}}$  — площадь сечения необезуглероженной зоны образца, мм.

Глубину обезуглероживания  $L$ , мм, определяли по формуле

$$L = \frac{a - b}{2},$$

где  $a$  — общая длина стороны среза кубика, мм;  $b$  — длина стороны среза образца, параллельной стороне  $a$ , мм.

Образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (излучение  $\text{Cu K}_2$ , длина волны 1,5 Å) и ртутно-порометрическим

методом на dilatометре Сд-6. Средства измерений — приборы PASCAL 140 и PASCAL 240, диапазон измерений от 20 до 0,05 мкм. Для испытаний из разных частей дробленого образца отбирали по четыре куса размерами не более 10 мм. Петрографические исследования микроструктуры проводили на изготовленных из образцов шлифах под микроскопом «Полар-322» в отраженном свете. Дисперсность тонкомолотых порошков определяли на лазерном анализаторе частиц MicroSire 2.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовления образцов использовали плавные порошки корунда марки ЭКИ-1000 по ТУ 14-194-245–91 фракций 3–1, 1–0,5 и мельче 0,5 мм с содержанием 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,03 %  $\text{SiO}_2$ , 0,051 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,25 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; порошки магнезиально-глиноземистой шпинели марки АМШ-66 по ТУ 14-194-259–03 фракций 1–0,5 и мельче 0,5 мм с содержанием 68,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33,6 %  $\text{MgO}$ , 0,6 %  $\text{CaO}$ , 0,3 %  $\text{SiO}_2$ , 0,04 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; связующие фенольные порошкообразные СТ2163 с коксовым остатком 66 % (по ТУ 6-07-454–93 не менее 57 %); графит чешуйчатый FlakeGraphite-97 зольностью менее 2 %; алюминий марки АСД-1 по ТУ 48-5-2260–87 с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,9 %, проход через сито с размером ячейки 0,063 мм 100 %; гранулы углеродистые ГП-62 (разработка кафедры ХТТНиСМ СПбГТИ) размерами не более 3 мм плотностью 1,69 г/см<sup>3</sup>.

Из масс 5, 7 и 9 (табл. 1) высеяны фракции мельче 0,5 мм шпинели и корунда; в составы 5, 7 и 9 вводили шпинель фракции 1–0,5 мм в количестве 5 % и тонкомолотую фракцию (<0,063 мм) в количестве 25,0–31,0 %. Массы увлажняли высокотемпературным пластификатором ВТМ в количестве 0,9–1,4 мас. % (сверх 100 %). Из

Таблица 1. Химический состав образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров\*

| Состав, масса | Содержание, %           |                         |                |              |              |                         |                          |
|---------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------------------|
|               | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{C}_{\text{ост}}$ | $\text{Al}_{\text{мет}}$ |
| 1             | 88,3                    | 1,57                    | 0,19           | 2,15         | 0,24         | 2,5                     | 2,47                     |
| 2             | 89,1                    | 1,58                    | 0,13           | 2,30         | 0,36         | 2,4                     | 2,55                     |
| 3             | 89,6                    | 1,49                    | 0,13           | 2,19         | 0,24         | 2,6                     | 2,67                     |
| 4             | 85,7                    | 1,43                    | 0,19           | 2,38         | 0,27         | 7,4                     | 2,38                     |
| 5             | 83,4                    | 2,15                    | 0,36           | 2,19         | 0,15         | 8,3                     | 3,12                     |
| 6             | 82,9                    | 1,64                    | 0,27           | 2,28         | 0,21         | 9,5                     | 2,48                     |
| 7             | 78,5                    | 2,20                    | 0,40           | 2,47         | 0,36         | 9,9                     | 3,44                     |
| 8             | 82,8                    | 1,71                    | 0,32           | 1,94         | 0,36         | 12,0                    | 2,00                     |
| 9             | 77,5                    | 2,12                    | 0,42           | 2,49         | 0,21         | 12,3                    | 3,17                     |
| 10            | 88,66                   | 1,10                    | 0,15           | 2,34         | 0,26         | 5,06                    | 2,37                     |
| 11            | 82,79                   | 0,70                    | 0,26           | 2,85         | 0,32         | 10,40                   | 3,58                     |
| 12            | 82,28                   | 0,71                    | 0,26           | 7,06         | 0,35         | 5,80                    | 3,21                     |

\* Образцам огнеупоров присвоено сокращенное название КШКО 1–12. Оптимизированные зерновой и вещественный составы КШКО 1–12, мас. %: электрокорунд фракции 3–1 мм 21,5–24,1, 2–1 мм 24–27,3, 1–0,5 мм 8,4–10, мельче 0,5 мм 20–10; шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  фракции 1–0,5 мм 2,5–5,0, мельче 0,5 мм 2,5–5,0.

приготовленных масс на гидравлическом прессе двухсторонним прессованием под давлением 180–200 МПа изготавливали образцы КШКО 1–12 в виде кубиков размерами 40×40 и 50×50 мм и цилиндров диаметром 38 и высотой 50 мм. Сырец термообработывали в туннельной печи при 300 °С в течение 20 ч, а затем подвергали коксующему обжигу в силитовой печи в восстановительной среде при 1000 °С в течение 2 ч, обжигу в воздушной среде при 1200 °С в течение 2 ч и обжигу в окислительной среде в туннельной печи при 1510–1530 °С в течение 4,5 ч. Полученные образцы — прототипы безобжиговых карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров обладали открытой пористостью 4,0–8,0 % и кажущейся плотностью 3,26–3,32 г/см<sup>3</sup>.

### ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Проблемы деградации свойств и потери работоспособности насыщенных углеродом огнеупоров остаются актуальными. Их необходимо решать на основе регулирования компонентного, хими-

ческого, фазового составов и пористой структуры огнеупорного материала в условиях внешнего нагружения, конкурентного развития показателей функциональных свойств огнеупора в результате однонаправленного или противоположно направленного их развития до критических значений, заканчивающихся разрушением и потерей работоспособности.

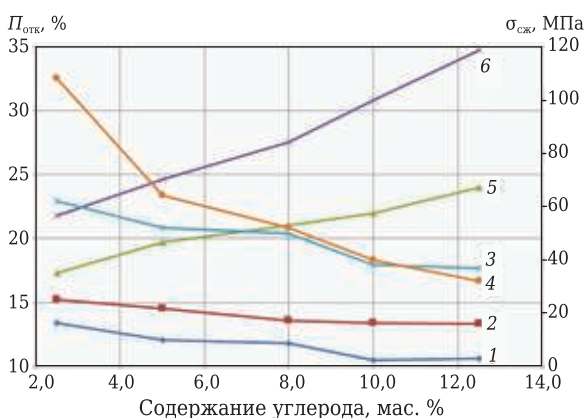
Возможности химического и физико-химического подходов к решению задачи — противостоять разрушению огнеупора подтверждаются термодинамическим моделированием процесса обезуглероживания в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--Al}_4\text{C}_3\text{--MgO--MgAl}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O--воздух}$  в интервале 298–2100 К при  $V = 4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг ( $V$  — содержание воздуха в огнеупоре) и при  $V = 2,45 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, соответствующем открытой пористости огнеупора 10 %, в условиях сосуществования оксидных фаз с карбидами и углеродом. При  $V = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг развиваются процессы выгорания в материале углерода, сопровождающиеся возрастанием пористости и снижением прочности огнеупора, т. е. имеет место противонаправленность изменения функциональных свойств — прочности и пористости. При  $V > 2,45 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг в карбонированном огнеупоре протекает окислительный процесс дегазации углерода.

Значения показателей интегративного формирования функциональных свойств находятся в зависимости от содержания в материале углерода (2,5–12,5 %), состава газовой среды (окислительная атмосфера — ОК или восстановительная — ВС) и температуры. Характеризация направления изменения свойств образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров показана на рис. 1.

При повышении содержания углерода в карбонированных шпинельнокорундовых изделиях снижается механическая прочность после термообработки в интервале от 300 до 1600 °С, причем механическая прочность образцов, термообработанных в восстановительной среде, значительно выше, чем у образцов, обожженных в окислительной среде (см. рис. 1). Открытая пористость карбонированных шпинельнокорундовых изделий значительно возрастает в период термообработки при 1300 и 1600 °С (см. рис. 1), причем, чем выше содержание углерода в огнеупоре, тем сильнее возрастает его открытая пористость.

С помощью экстраполяции установлено, что после обжига образца при 1300 °С в течение 2 ч степень окисления углерода составит 5 % при пористости 18 %; при степени окисления 31,5 % пористость достигнет 28 %, при степени окисления 27,5 % составит 25,0 % (рис. 2).

Зависимости кажущейся плотности  $\rho_{\text{каж}}$  и открытой пористости  $P_{\text{отк}}$  образцов от исходного содержания в них углерода показаны на рис. 3.



**Рис. 1.** Изменения предела прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  (1–4) и открытой пористости  $P_{\text{отк}}$  (5, 6) образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в зависимости от содержания в них углерода: 1 — при 300 °С, среда — ОК; 2 — при 1600 °С, среда — ОК; 3 — при 300 °С, среда — ВС; 4 — при 1600 °С, среда — ВС; 5 — при 1300 °С, среда — ОК; 6 — при 1600 °С, среда — ОК



**Рис. 2.** Зависимость  $P_{\text{отк}}$  образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров от степени окисления углерода. Среда — ОК, температура обжига образцов 1300 °С; экспозиция 2 ч; точки 4, 5, 6, 7, 8, 9 соответствуют составам образцов (см. табл. 1)

Термостойкость образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров находится в прямой зависимости от содержания в них углерода и шпинели. Введение в состав образца шпинели  $MgAl_2O_4$  стабилизирует высокие значения термостойкости. Снижение в образце содержания углерода от 10 до 5 мас. % потребует для поддержания термостойкости ввести в его состав шпинель  $MgAl_2O_4$  в количестве до 24–25 мас. %.

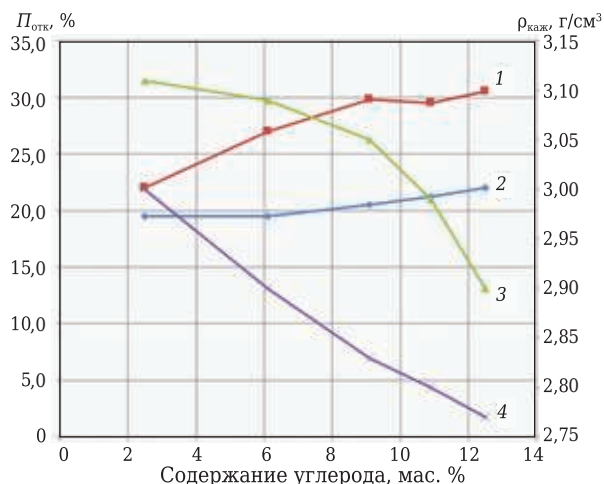
Дивергентное разнонаправленное развитие значений показателей свойств в композициях углерода, шпинели, корунда и периклаза при высоких температурах состоит в том, что:

- углерод с повышением температуры выгорает, образуя в огнеупоре пористую среду, снижает теплопроводность и шлакоустойчивость;
- шпинель с повышением температуры увеличивает теплопроводность и шлакоустойчивость корундовых огнеупоров.

Содержание углерода в количестве 5,0 мас. % в карбонированном шпинельнокорундовом огнеупоре следует признать пороговым и с введением в его состав 8,0 мас. % углерода и более приводит к скачкообразному возрастанию термостойкости (в 2–2,5 раза).

При заданных условиях (высокой температуре, газовой среде, содержащей окислитель) степень окисления карбонированного шпинельнокорундового огнеупора должна зависеть от размеров (объема), массы изделия и пористости (объема пор). Разная степень окисления огнеупора проявляется в образовании в сечениях зон материала разных оттенков — от серого (обезуглероженная зона) до черного (необезуглероженная зона). В качестве примера в табл. 1 приведены 12 огнеупорных составов с разной степенью обезуглероживания после многократного проталкивания на вагонетке в туннельной печи образцов карбонированного шпинельнокорундового огнеупора в виде кубиков (100×100 мм), вырезанных из огнеупора. Цикл проталкивания вагонеток 70 ч, из них 4,5 ч при температуре 1510–1530 °С. Степень окисления образцов КШКО-12 (см. табл. 1, состав 12) после первого проталкивания вагонетки 64 %, после второго 99 %, после третьего 100 %.

На образцах КШКО-12 после одного проталкивания вагонетки определяли истин-



**Рис. 3.** Зависимости  $P_{отк}$  (1, 2) и  $\rho_{каж}$  (3, 4) образцов от исходного содержания в них углерода. Температура обжига образцов 1300 (2, 3) и 1530 °С (1, 4). Среда — ОК

ную пористость методом ртутной порометрии (табл. 2).

Процессы, сопровождающие выгорание углерода из материала, формируют микроструктуру карбонированного огнеупора, объем и вид их пористости, размер пор и их распределение. Эти показатели влияют на физико-химические и физико-технические функциональные свойства огнеупоров, имеющие большое значение для их применения, назначения и эксплуатации (табл. 3).

После обжига образцов КШКО-12 при 1530 °С (см. табл. 3) в окислительной среде в условиях, ограничивающих поступление окислителя в объем пор, образуется обезуглероженная зона с пористостью, эквивалентной пористости, образующейся при 1000 °С в восстановительной среде, с содержанием 55,81 % пор размерами менее

**Таблица 2. Истинная пористость и потери массы образцов КШКО-12**

| Образец                                         | Истинная пористость, % | Потери массы, % |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------|
| После термообработки при 300 °С                 | 11,2                   | До 0,5          |
| После восстановительного обжига при 1000 °С     | 14,6                   | 0,76            |
| После окислительного обжига при 1300 °С         | 16,8                   | 2,1             |
| После окислительного обжига при 1530 °С в зоне: |                        |                 |
| обезуглероженной                                | 24,7                   | 4,16            |
| необезуглероженной                              | 18,3                   | 4,02            |

**Таблица 3. Распределение пор по размерам в образцах КШКО-12**

| Температура (термообработки) обжига, °С | Среда при воздействии высокой температуры | Открытая пористость, % | Содержание, %, пор размерами, мкм |        |       |       |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|--------|-------|-------|
|                                         |                                           |                        | 130–100                           | 100–20 | 20–5  | <5    |
| (300)                                   | Воздух                                    | 11,15                  | 0,65                              | 5,50   | 9,20  | 84,67 |
| 1000                                    | ВС                                        | 14,61                  | 1,83                              | 14,13  | 26,79 | 57,25 |
| 1300                                    | ОК, необезуглероженная зона               | 15,12                  | 1,95                              | 18,21  | 25,96 | 55,81 |
| 1530                                    | ОК, обезуглероженная зона                 | 24,56                  | 1,02                              | 17,70  | 70,98 | 10,29 |

5 мкм и 25,96 % пор размерами 20–5 мкм. После воздействия температуры 1530 °С в обезуглероженной зоне огнеупора происходит экстремальное уменьшение на 75 % пор размерами менее 5 мкм, но увеличивается количество пор размерами 100–20 мкм до 17,7 %. Изменение структуры пористости происходит за счет увеличения общей пористости и содержания открытых пор, повышения температуры (табл. 3, 4). На рис. 4 показано изменение открытой пористости в зависимости от условий обжига образцов.

В карбонированном шпинельнокорундовом огнеупоре пористость и степень пропитки расплавом шлака зависят от содержания углерода и степени выгорания углерода, что обусловлено скачкообразным возрастанием пористости и пропитки расплавом основного шлака при превышении порогового содержания углерода в материале (> 7 мас. %). Пористость и плотность безобжиговых огнеупорных изделий в результате неплотной укладки зерен в массу и оставшейся пористости после прессования сырца, сушки и термообработки претерпевают изменения при высоких температурах.

Наполненные углеродом огнеупорные изделия с высокой плотностью и низкой пористостью не спекаются из-за присутствия углеродистого компонента. Напротив, при повышении температуры эти изделия становятся менее плотными с повышенной пористостью, что обусловлено выгоранием углерода в результате окислительных процессов и удалением образующихся газообразных продуктов из объема огнеупора.

Таблица 4. Трансформация вида пор

| Пористость | Восстановительная среда при температуре, °С |      | Окислительная среда при температуре, °С |      |
|------------|---------------------------------------------|------|-----------------------------------------|------|
|            | 300                                         | 1000 | 1300                                    | 1510 |
| Общая      | 18,0                                        | 19,2 | 21,0                                    | 26,1 |
| Открытая   | 10,8                                        | 15,6 | 16,8                                    | 24,0 |
| Закрытая   | 7,2                                         | 6,4  | 4,2                                     | 2,1  |

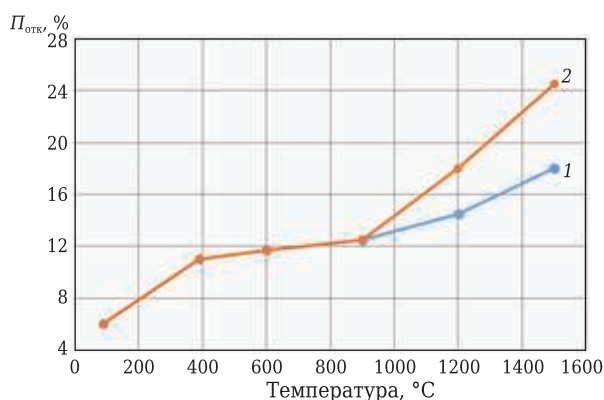


Рис. 4. Изменения  $P_{отк}$  образцов карбонированного шпинельнокорундового огнеупора с содержанием углерода 10,4 мас. % в зависимости от температуры и среды обжига (1 — ВС; 2 — ОК). Экспозиция 2,5 ч

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАРБОНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Для оценки изменения свойств и обезуглероживания карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в промышленных условиях (при переработке сырца стали, выпущенной в ковш из конвертера, в марочную сталь) был выбран состав 12 (см. табл. 1).

На Боровичском комбинате огнеупоров по разработанному технологическому регламенту выпущена опытная партия 55 т огнеупоров усредненного химического состава, мас. %:  $Al_2O_3$  81,54,  $Fe_2O_3$  1,16, CaO 0,26, MgO 7,46,  $Al_{мет}$  3,36, C 5,74 для рабочего слоя футеровки 400-т ковшей. Свойства изделий по данным паспортизации:  $\sigma_{сж}$  84,5 МПа (среднее значение),  $P_{отк}$  4–6 %,  $\rho_{каж}$  3,22 г/см<sup>3</sup> (среднее значение). Дополнительно были определены температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1735 °С, теплопроводность при 800 °С 5,3 Вт/(м·°С), предел прочности при изгибе при 1300 °С 15,7 МПа, распределение пор по размерам: менее 5 мкм 77,17 %, 20–5 мкм 6,25 %, 100–200 мкм 13,35 %, 130–100 мкм 0,92 %.

Работы, связанные с возведением новой футеровки сталеплавильного ковша опытными огнеупорами КШКО-12, проводили с соблюдением нормативных требований технологических инструкций. Кладку рабочего слоя футеровки сталеплавильных ковшей № 11 и № 29 в зоне металла с 1-го по 31-й ряд и с 32-го по 42-й ряд выполняли опытными огнеупорами КШКО-12. Рабочий слой толщиной 150 мм футеровки ковша № 11 в зоне ванны металла выкладывали на мертеле, затворенном на безводном пластификаторе ВТМ, включающем фурфуроловый спирт, этилцеллозоль, смолу СТ2163. Рабочий слой ковша № 29 в зоне ванны металла выкладывали на водном высокоглиноземистом мертеле, использующемся на комбинате «Северсталь», влажностью 35–40 %, на 10 % большей, чем в ВТМ.

При приемке новой футеровки ковшей № 11 и № 29 были отмечены отклонения от требований технических нормативов: случаи установки в ряд замков, состоящих из двух клинов. Из-за отклонения по форме стальных корпусов ковшей в отдельных зонах футеровки образовывались ступени нависания и углы в кладке. Сушку и разогрев ковшей проводили по действующему в конвертерном производстве регламенту. Технологические параметры эксплуатации футеровки ковшей приведены в табл. 5.

Сталеразливочный ковш № 11 после 47 плавов был остановлен на замену изношенных продувочных фурм и 20 колец футеровки шлакового пояса. После проведенных ремонтных работ ковш использовали в 53 плавках, из них 13 плавов с обработкой на УВД. Эксплуатация ковша

Таблица 5. Технологические параметры эксплуатации футеровки ковшей № 11 и № 29

| Параметр                                                                               | Сталеразливочный ковш |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------|
|                                                                                        | № 11                  | № 29   |
| Стойкость, плавки                                                                      | 100                   | 89     |
| Количество плавков, обработанных на вакууматоре                                        | 13                    | 13     |
| Общее время пребывания жидкого металла в сталеразливочном ковше, ч–мин                 | 362–14                | 330–47 |
| Время пребывания жидкого металла в сталеразливочном ковше в среднем за 1 плавку, ч–мин | 3–37                  | 3–43   |
| Среднее время оборота сталеразливочного ковша, ч–мин                                   | 4–56                  | 6–10   |
| Межплавочный простой, ч–мин: средний                                                   | 1–21                  | 1–25   |
| максимальный                                                                           | 7–42                  | 6–04   |
| Температура металла на выходе из конвертера, °С: средняя                               | 1684                  | 1689   |
| максимальная                                                                           | 1762                  | 1756   |
| Средняя температура металла после обработки на УДМ, °С                                 | 1587                  | 1594   |
| Средняя толщина шлака после УДМ, мм                                                    | 100                   | 98     |
| Длительность вакуумирования за 1 плавку (в среднем), мин                               | 36                    | 34     |
| Средняя длительность разлива, ч–мин                                                    | 1–28                  | 1–27   |

№ 11 была прекращена после 100 плавков из-за износа шлакового пояса и продувочных фурм.

Сталеразливочный ковш № 29 после 42 плавков был остановлен на замену продувочных фурм и 19 рядов огнеупоров шлакового пояса. Повторно ковш был остановлен после 19 плавков на замену продувочных фурм, в третий раз — после 28 плавков из-за износа огнеупоров шлакового пояса и продувочных фурм. В ковше из 89 плавков 13 плавков обработано на УВД с 10 плавками до промежуточного ремонта, с 3 плавками после промежуточных ремонтов. После вывода ковшей № 11 и № 29 из рабочего состояния проведен визуальный осмотр состояния футеровки ковша; следов скалывания рабочего слоя футеровки не выявлено. Износ футеровки определяли по отклонениям размера от 150 мм рабочего слоя кладки за время эксплуатации (табл. 6, рис. 5).

Таблица 6. Остаточная толщина рабочего слоя футеровки сталеразливочного ковша

| Элемент футеровки | Минимальная/максимальная толщина рабочего слоя, мм/% |          |            |          |
|-------------------|------------------------------------------------------|----------|------------|----------|
|                   | ковша № 11                                           |          | ковша № 29 |          |
| Правая цапфа      | 70/48,8                                              | 135/90,0 | 56/33,3    | 130/86,6 |
| Левая цапфа       | 80/50                                                | 135/90,0 | 70/46,6    | 130/86,6 |

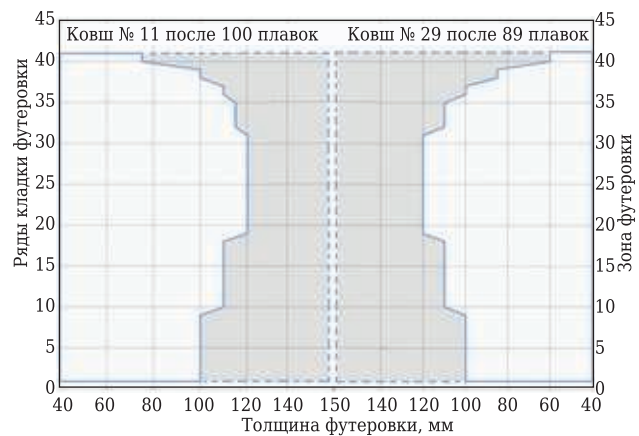


Рис. 5. Топография износа рабочего слоя футеровки ковшей № 11 и № 29: 1–9 — зона продувочных фурм; 10–18 — нижняя зона металла; 19–31 — верхняя зона металла; 32–35 — переходная зона; 36, 37 — нижняя зона шлака; 38, 39 — средняя зона шлака; 40, 41 — верхняя зона шлака

В расчетах характеристик износа (табл. 7, 8) приняты: модель износа толщины футеровки цилиндрами высотой, равной функциональной зоне

Таблица 7. Удельные характеристики расхода рабочего слоя футеровки 400-т ковша толщиной 0,15 м

| Параметр                                                                                | Ковш № 11            | Ковш № 29            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Объем износа футеровки, м³                                                              | 1,84                 | 1,94                 |
| Масса износа огнеупора, т, за период экспозиции                                         | 5,99                 | 6,92                 |
| Расход толщины, мм                                                                      | 0,075                | 0,101                |
| Удельный расход футеровки*, кг/(м²·ч):                                                  |                      |                      |
| max                                                                                     | 7,0·10 <sup>-1</sup> | 8,8·10 <sup>-1</sup> |
| min                                                                                     | 3,0·10 <sup>-1</sup> | 3,9·10 <sup>-1</sup> |
| Удельное количество перешедших в расплав стали продуков разрушения огнеупора, кг/плавку | 60                   | 70                   |

\* Удельный расход кладки периклазоуглеродистого рабочего слоя в зоне шлака 13,6·10<sup>-1</sup> кг/(м²·ч).

Таблица 8. Расходные характеристики рабочего слоя футеровки сталеплавильного ковша

| Ряды в кладке футеровки | Ковш № 11 (100 плавков)* |           |                       | Ковш № 29 (89 плавков)* |           |                       |
|-------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|
|                         | мм/плавку                | кг/плавку | кг/(м²·ч)             | мм/плавку               | кг/плавку | кг/(м²·ч)             |
| 40–41                   | 7,5·10 <sup>-1</sup>     | 5,99      | 7,0·10 <sup>-1</sup>  | 10,1·10 <sup>-1</sup>   | 7,72      | 8,8·10 <sup>-1</sup>  |
| 38–39                   | 5,0·10 <sup>-1</sup>     | 3,87      | 4,5·10 <sup>-1</sup>  | 6,6·10 <sup>-1</sup>    | 5,48      | 6,93·10 <sup>-1</sup> |
| 36–37                   | 4,0·10 <sup>-1</sup>     | 2,98      | 3,5·10 <sup>-1</sup>  | 5,6·10 <sup>-1</sup>    | 4,35      | 4,99·10 <sup>-1</sup> |
| 32–35                   | 3,5·10 <sup>-1</sup>     | 5,10      | 3,1·10 <sup>-1</sup>  | 4,5·10 <sup>-1</sup>    | 15,88     | 4,05·10 <sup>-1</sup> |
| 19–31                   | 3,0·10 <sup>-1</sup>     | 10,3      | 3,5·10 <sup>-1</sup>  | 4,0·10 <sup>-1</sup>    | 16,99     | 3,9·10 <sup>-1</sup>  |
| 10–18                   | 4,0·10 <sup>-1</sup>     | 14,91     | 3,7·10 <sup>-1</sup>  | 4,5·10 <sup>-1</sup>    | 15,88     | 4,08·10 <sup>-1</sup> |
| 1–9                     | 5,0·10 <sup>-1</sup>     | 17,9      | 4,59·10 <sup>-1</sup> | 5,6·10 <sup>-1</sup>    | 19,0      | 5,01·10 <sup>-1</sup> |

\* Первый и второй показатели — расход огнеупора рабочего слоя, выраженный в мм толщины на 1 плавку (снижение остаточной толщины рабочего слоя) и кг на 1 плавку, третий показатель — удельный массовый расход огнеупора в кг с единицы площади футеровки (1 м²) на 1 плавку.

футеровки, и толщиной изношенного слоя футеровки по рядам, плотность расплава стали  $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$ , плотность огнеупора  $\rho_{ог} = 3260 \text{ кг/м}^3$ .

Следует отметить, что технический ресурс эксплуатации рабочего слоя футеровки ковшей № 11 и № 29, выполненного карбонированными огнеупорами (соответственно 100 и 89 плавов), связан с выводом ковшей из эксплуатации из-за разрушения огнеупоров в шлаковом поясе и продувочных фурм, а не с опытной футеровкой из изделий КШКО-12. Для ковша № 11: остаточная толщина футеровки 0,104 м (69,3 %), износ 0,046 м (30,7 %), для ковша № 29: остаточная толщина 0,098 м (65,8 %), износ рабочего слоя 0,057 м (34,6 %).

Для представления процессов, проходящих в огнеупорном материале карбонированного шпинельнокорундового состава (6,6 % открытая пористость, 11,5 % закрытая пористость и 18,1 % общая пористость кладки рабочего слоя футеровки 400-т сталеплавильного ковша после 100 плавов), проведен химический анализ проб. В пробе материала, взятой на расстоянии 10–15 мм от горячей поверхности, наблюдались 4,23 мас. % С и отсутствие  $\text{Al}_{мет}$ , в пробе, взятой на расстоянии на 62,5 мм от горячей поверхности, содержалось 1,79 мас. % Al (в исходном составе огнеупора 3,22 мас. % Al). Образование  $\text{Al}_4\text{C}_3$  начинается при 300 °С и завершается в интервале 1350–1450 °С (всего 4,2 мас. %  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ). При 1450 °С  $\text{Al}_4\text{C}_3$  окисляется с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и СО, что сопровождается увеличением пористости материала. В сечении на расстоянии 62,5 мм от горячей поверхности присутствуют кристаллические фазы:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $\text{C}_{углерод}$  в обезуглероженном слое (10–15 мм) — фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и, возможно, 0,3 % С. После охлаждения футеровки на поверхности огнеупора образуется остеклованный слой толщиной

1–7 мм, в котором обнаруживаются кристаллы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и алюминаты кальция.

Результаты исследований использованы для определения состава фаз в шпинельнокорундовом огнеупоре и составления траектории распределений температуры, углерода, металлического алюминия (рис. 6).

Состав фаз, образующихся в карбонированных шпинельнокорундовых огнеупорах, при службе при 20–300 °С:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_{мет}$ ,  $\text{C}_{углерод}$ ; при 300–800 и 800–1150 °С:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_{мет}$ ,  $\text{C}_{углерод}$ ; при 1150–1250 и 1250–1500 °С:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{C}_{углерод}$ ; при 1500–1620 °С:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{углерод}$  (до 0,3 %).

Образец № 1 — из зоны изделия со стороны горячей рабочей поверхности, подвергаемой воздействию температуры 1500–1650 °С и технологических потоков сред разной плотности и интенсивности (шлако-металлического расплава, газовой окислительной и/или восстановительной атмосферой, барботажных потоков при фурменной продувке расплава металла). Образец № 2 — из зоны, отстоящей от поверхности рабочего слоя футеровки на 62,5 мм, с температурой 1150–1250 °С и изолированной от внешней среды части кладки футеровки мертелем, заполняющим швы.

Результаты определения свойств образцов показали (табл. 9), что они близки или совпадают. Результаты химического анализа составов № 1 и 2 проб, отобранных для оценки изменений химического состава в сечении изделий, отслуживших 100 плавов (табл. 10), не подтверждают поступление в объем огнеупора реагентов из ковша, о чем можно судить по балансу химического состава проб.

Износ (разрушение) огнеупорных изделий КШКО-12 в рабочем слое футеровки ковша обусловлен воздействием химических, физико-

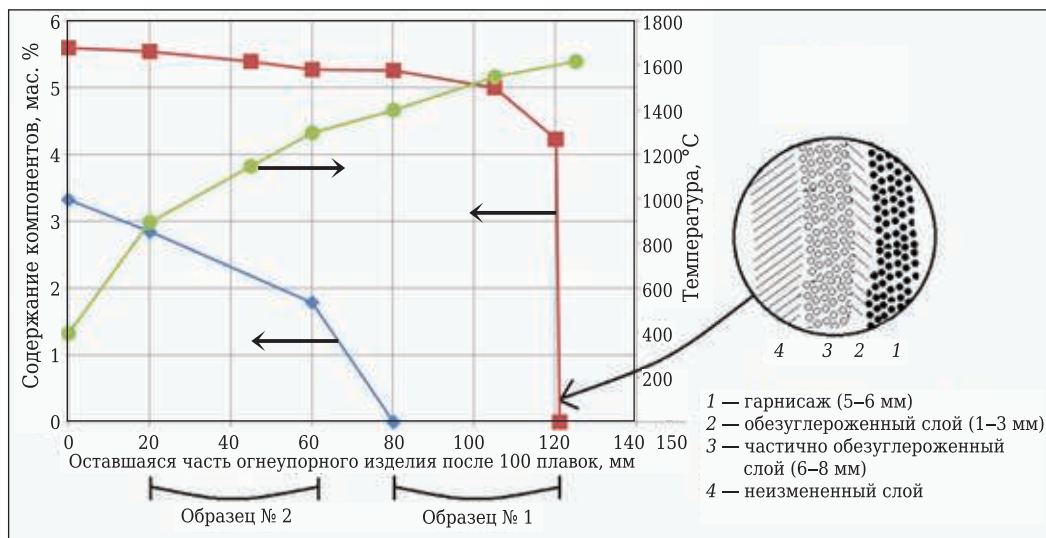


Рис. 6. Схема реконструкции распределения температуры, химического состава в карбонированных шпинельнокорундовых огнеупорах рабочего слоя футеровки после 100 плавов: ♦ — алюминий; ■ — углерод; ● — температура

Таблица 9. Физико-технические показатели образцов карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров

| Проба                | Температурная зона | Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | Пористость, % |          |       |
|----------------------|--------------------|----------------------------------------|---------------|----------|-------|
|                      |                    |                                        | открытая      | закрытая | общая |
| № 1 после 100 плавов | 1550–1580 °С       | 3,25                                   | 6,9           | 11,7     | 18,6  |
| № 2 после 100 плавов | 600–1250 °С        | 3,26                                   | 6,6           | 12,0     | 18,6  |
| № 3 (опытная партия) | 1550–1600 °С, ВС   | 3,23                                   | 6,5           | 12,6     | 17,8  |

Таблица 10. Результаты химического анализа проб образцов

| Проба образца         | Содержание базового компонента, % |              |                   |                      | Содержание примесного компонента, % |                  |                                |                  |              |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------|
|                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | MgO          | Al <sub>мет</sub> | C <sub>углерод</sub> | CaO                                 | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MnO          |
| № 1, горячая сторона  | 82,1<br>86,64                     | 7,00<br>7,28 | –<br>–            | 4,23<br>4,40         | 0,14<br>0,13                        | 0,30<br>0,31     | 1,20<br>1,25                   | 0,29<br>0,30     | 0,23<br>0,29 |
| № 2, холодная сторона | 82,67<br>83,87                    | 7,05<br>7,15 | 1,79<br>1,82      | 5,26<br>5,28         | 0,21<br>0,22                        | 0,25<br>0,26     | 0,98<br>0,98                   | 0,15<br>0,16     | 0,18<br>0,15 |
| № 3 (опытная партия)  | 81,55<br>82,0                     | 6,90<br>6,98 | 3,23<br>3,26      | 5,15<br>5,50         | 0,27<br>0,27                        | 0,32<br>0,32     | 0,89<br>0,89                   | 0,1<br>0,1       | 0,18<br>0,18 |

химических, тепловых высокотемпературных факторов нагружения, которые вызывают потерю способности сопротивляться воздействию потоков технологических сред разной плотности, состава и интенсивности, а также термомеханическим напряжениям и структурным изменениям, приводящим к дивергентному изменению показателей свойств огнеупорного материала, изделия, конструкции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первичная структура карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров, сформированная при параметрах реализованной технологии, из-за газификации углерода подвергается перерождению и влияет на свойства огнеупорного изделия и конструкцию высокотемпературного агрегата. Торможение и/или предотвращение выгорания углерода обусловлены ограничением и/или затруднением поступления в огнеупор расплавов и газовых сред, содержащих в своем составе окислитель.

Эффективным решением торможения выгорания углерода является образование на горячей поверхности огнеупора слоя, который после остывания футеровки диагностируется как ошлакованный (остеклованный) плотный слой без разрывов сплошности.

## Библиографический список

1. *Schacht, C. A.* Refractories handbook. Testing of refractory materials / C. A. Schacht. — New York : Marcel Dekker, Inc., 2004. — 518 p.
2. *Yamaguchi, A.* Effect of oxygen and nitrogen partial pressure on stability of metal, carbide, nitride and oxide in carbon containing refractories / A. Yamaguchi // Taikabutsu Overseas. — 1987. — Vol. 7, № 1. — P. 4–13.
3. *Семченко, Г. Д.* Физико-химические аспекты защиты графита от окисления при термообработке масс на этилсиликатной связке / Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 11. — 20 с.
4. *Синайца, Х.* Влияние В<sub>4</sub>С на окисляемость и коррозионную стойкость MgO–C изделий / Х. Синайца // Дзайрё то Пуросесу. — 1991. — Т. 4, № 4. — 1219 с.

Использование карбонированных шпинельнокорундовых изделий пористостью менее 10 % с теплопроводностью 5,3 Вт/(м<sup>2</sup>·К) в рабочем слое футеровки 400-т сталеплавильных ковшей обеспечивает распределение температуры от горячей поверхности рабочей кладки от 1620–1660 до 600–1000 °С на холодной стороне рабочего слоя кладки футеровки, исключая нарушение сплошности структуры огнеупора и подавление инфильтрации реагентов в объем огнеупорного материала.

Экспериментально установлены и определены взаимосвязи поризации с декарбонизацией карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров в зависимости от факторов внешнего нагружения. Декарбонизация увеличивается с повышением температуры, а также содержания окислителя, поступающего в зону реакций углерода с окислителем.

Введение в практику оценки качества огнеупорных изделий и технологического ресурса эксплуатации футеровки на основе удельного массового расхода (износа), кг/(м<sup>2</sup>·ч), может способствовать повышению объективности критерия цена – ресурс и материальных затрат от эндогенных и экзогенных неметаллических загрязнений расплава металла для достижения требуемого марочного состава стали.

5. *Singh, J. P.* Microstructure and properties of refractories / J. P. Singh, S. Banerjee. — Trans. Tech. Publ., 1993. — 221 p.
6. *Боровик, С. И.* Влияние свойств естественных графитов на эксплуатационные свойства углеродсодержащих огнеупоров / С. И. Боровик, Н. В. Пыхов, Г. А. Лысова, Т. В. Ярушина // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 4–9.
7. *Суворов, С. А.* Термодинамический анализ химических и фазовых превращений в системе MgO–C–Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>OC–Al<sub>2</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>–воздух / С. А. Суворов, А. А. Слободов, В. А. Мусевич, Ф. Р. Иксанов // Новые огнеупоры. — 2007. — № 10. — С. 44–50.
8. *Aneziris, C.* Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO<sub>2</sub>- and Al-additions / C. Aneziris, J.

Hubalkova, R. Barabas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 1. — P. 73–78.

9. **Sadrnezhaad, S. K.** Oxidation mechanism of C in MgO–C refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89. — P. 1308–1316. (<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x>).

10. **Hocquet, S.** Characterization of oxidation phenomena in carbon containing refractory materials for metallurgy / S. Hocquet, S. Andre, P. J. Erauw [et al.] // Proceedings of the UNITECR'07, Dresden, Germany, 2007.

11. **Sheshukov, O. Yu.** Effect of refining slag phase composition on ladle furnace unit lining life / O. Yu. Sheshukov, I. V. Nekrasov, M. A. Mikheev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 109–116.

**Шешуков, О. Ю.** Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата ковш-печь / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 95–102.

12. **Темлянцева, М. В.** Анализ особенностей тепловой обработки периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых футеровок сталеразливочных ковшей / М. В. Темлянцева, М. В. Матвеев, К. Е. Костюченко,

М. Ю. Лосицкая // Вестник Российской академии естественных наук (Западно-Сибирское отд.) : сб. науч. тр. — Кемерово : Кузбассвузиздат, 2012. — Вып. 14. — С. 137–142.

13. **Протопопов, Е. В.** Исследование высокотемпературного обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров / Е. В. Протопопов, М. В. Темлянцева, Е. М. Запольская [и др.] / Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — Т. 57, № 12. — С. 24–28.

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

15. **Суворов, С. А.** Карбонированные алюмомагнезиальные изделия для футеровки ковшей : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (Москва, 15–16 апреля 2004 г.) / С. А. Суворов, А. В. Сакулин // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 50–51.

16. **Просвилов, С. Н.** Совершенствование футеровки сталеразливочных ковшей / С. Н. Просвилов, Д. А. Калинин, М. Е. Савкин // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 68, 69. ■

Получено 22.03.21

© С. А. Суворов, А. П. Шевчик, В. В. Козлов, Н. В. Арбузова, 2021 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

### NANOTECH 2021 — Всемирный конгресс по нанотехнологиям и материаловедению

26–27 июля 2021 г.,

Дубай, ОАЭ



#### Тематика конгресса:

- Передовые наноматериалы, наночастицы, материаловедение и нанотехнологии
- Молекулярные нанотехнологии и передовые биоматериалы и биоустройства
- 2D- и 3D-материалы, «умные материалы»
- Полимеры и аналитическая химия
- Применение нанотехнологий в науке и в разных отраслях, в защите окружающей среды
- Наноструктуры, наноустройства и наносенсоры
- Материаловедение и химия материалов, нанофизика, наука и инженерия полимеров
- Нанотехнологический риск и безопасность
- Материалы для экологически чистых технологий и передовой керамики, композитные материалы

[www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com](http://www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com)

УДК 666.974.2:666.76

## БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 8. Особенности структуры, спекание и муллитизация высокоглиноземистых матричных систем\*

Рассмотрен механизм контактных взаимодействий между спекаемой матричной системой и объемнопостоянным (неспекаемым) заполнителем в огнеупорных бетонах. На этой основе представлены возможные типы развития в них трещин и характер трещинообразования. В большинстве случаев оптимальной для БЦОБ является структура с безусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов, полученных с применением матричных систем на основе ВКВС в системе  $Al_2O_3-SiO_2$ , показаны возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемнопостоянства. Этот эффект достигается за счет протекания процесса муллитизации, сопровождаемого ростом, компенсирующим усадку.

**Ключевые слова:** бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), керамобетоны, ВКВС, матричная система, заполнитель, усадка, рост, объемнопостоянство, тепловое расширение (ТР), дилатометрия.

В публикациях [1–3, 4, с. 262–280] на примере ряда литых керамических или огнеупорных материалов зернистого строения (в том числе керамобетонов) рассмотрена взаимосвязь их состава, спекания, изменения линейных размеров (фактор объемнопостоянства), структуры и механической прочности. Рассмотрен механизм контактных взаимодействий в системе спекаемая матричная система – объемнопостоянный заполнитель, представлены возможные типы развития трещин и характер трещинообразования материалов с зернистым заполнителем. Установлено, что характеристикой, в наибольшей степени определяющей прочностные свойства, термостойкость и структуру материалов с зернистым заполнителем, является некомпенсированная («недопущенная») усадка. Во многих случаях получения и применения БЦОБ оптимальной является их структура с безусадочной или низкоусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых

керамобетонов, полученных с матричными системами на основе ВКВС композиционного состава, показаны [2–21] возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемнопостоянства (низкой усадкой или умеренным ростом).

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЕТОНОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЕ

Одной из важнейших технологических и эксплуатационных характеристик огнеупоров является постоянство их объема при высоких температурах (объемнопостоянство). Фактор объемнопостоянства в литературе обычно рассматривается относительно длительной службы материала в условиях высоких температур, сопровождающегося спеканием и другими физико-химическими процессами, происходит изменение объема как формованных, так и неформованных огнеупоров. Изменение может быть положительным в виде дополнительного роста или отрицательным в виде усадки. Объемнопостоянство особенно важно в процессе службы неформованных огнеупоров. Наиболее опасными при этом считаются усадочные явления, так как в этом случае материал подвергается растяжению. Обычно считается, что линейная усадка монолитной футеровки из неформованных огнеупоров в процессе эксплуатации не должна превышать 1 %, а рост 3 % [21–23]. Как показатели объемнопостоянства, так и другие свойства огнеупорных бетонов определяются свойствами со-

\* Продолжение. Части 1–7 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., № 1, 3, 7 и 9 за 2020 г., № 1 за 2021 г.

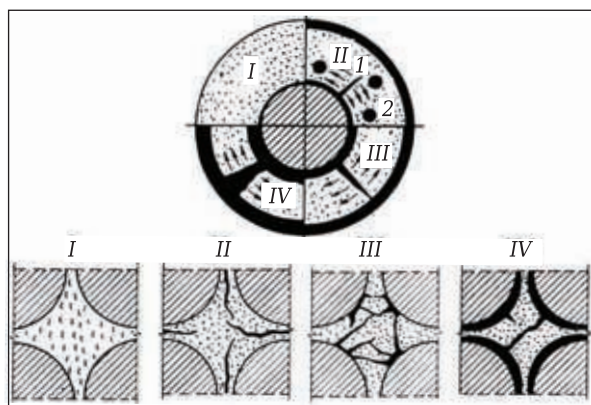


Ю. Е. Пивинский  
E-mail: pivinskii@mail.ru

ставляющих компонентов и структурой (прежде всего макроструктурой), которая формируется в процессе изготовления. В макроструктуре таких материалов существенными элементами являются матричная система, наполнитель (размер, пористость, полидисперсность), крупные поры, микротрещины, пустоты (типа литейных раковин). Микроструктура материала включает разветвленную систему пор и капилляров, контактную зону между керамической матрицей и наполнителем [2–8].

Характерная особенность структуры огнеупорных бетонов — наличие напряжений на границах контактной зоны матричной системы с наполнителем. Эти напряжения возникают вокруг зерен наполнителя при усадке тонкозернистой составляющей (матрицы), так как ее объемные изменения (при сушке или спекании) встречают сопротивление со стороны наполнителя, который, как правило, является безусадочным. Механизм формирования внутренних поверхностей раздела в таких материалах зависит от адгезионно-когезионных сил в структурирующей (при формовании) или спекающейся матрице, типа наполнителя и геометрических параметров структуры, определяемой формой, дисперсностью и объемным содержанием наполнителя. Наиболее существенно влияет при этом усадка матрицы (вяжущего) на соответствующей технологической стадии [3–8].

На рис. 1 [3, с. 218] показаны возможные типы развития трещин и характер трещинообразования в процессе возникновения усадочных напряжений в огнеупорных бетонах. Как видно, возможны четыре варианта состояния матрица – наполнитель. При отсутствии или очень низкой (не более 0,5 %) усадке матричной системы в процессе как сушки, так и термообработки при службе трещины в матричной системе не обнаруживаются (рис. 1, I). Такой структурной



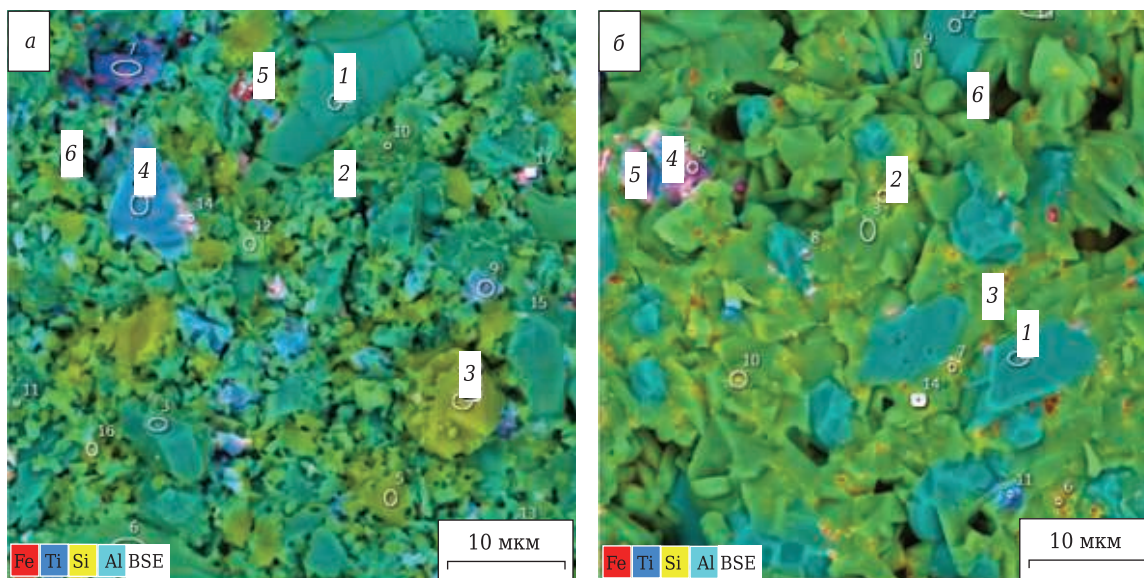
**Рис. 1.** Схемы возможных вариантов развития трещин в системе безусадочный зернистый наполнитель–матрица и типы характерного трещинообразования при разной степени нескомпенсированной усадки композита: I — безусадочная матрица; II — незначительная усадка; III — средняя усадка; IV — значительная усадка

особенностью отличаются керамобетоны алюмосиликатного [3, 24], высокоглиноземистого или корундового составов [4–8, 11–21].

Так, при получении и исследовании керамобетонов алюмосиликатного состава, полученных с применением шамота из лома огнеупоров Семилукского огнеупорного завода ( $\text{SiO}_2$  66,5 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28,2 %) и ВКВС кварцешамотного состава, образцы даже после обжига при 1400 °C оказались безусадочными несмотря на снижение их пористости [3, 24]. Это обусловлено тем, что полиморфное превращение высокодисперсного кварца в ВКВС сопровождается объемным ростом, что компенсирует эффект усадки как матричной системы, так и бетона. В керамобетонах, содержащих SiC, эффект роста, компенсирующего усадку, достигается за счет окисления SiC в  $\text{SiO}_2$  с последующей муллитизацией [4, 5, 25–28]. Безусадочность или только незначительная усадка матричной системы высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов достигается в результате содержания в ее составе 10–15 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС), что определяет возможность образования вторичного муллита. Этот процесс сопровождается объемным ростом, компенсирующим усадку матричной системы [4–6, 15–21, 29, 30].

В качестве примера безусадочных матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов, полученных на основе ВКВС композиционного состава (боксит Rota-HD 89 % – ВДКС 11 %), на рис. 2, а показаны электронные снимки структуры образцов после обжига в печи для обжига динаса. Анализ снимков показал, что основными минералами являются корунд и муллит, сопутствующими — соединения на основе титана ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) и железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). При  $T_{\text{обж}}$  1150 °C наблюдается стадия спекания (см. рис. 2, а). Обжиг образцов при  $T_{\text{обж}}$  1350–1400 °C способствует активному образованию вторичного муллита, что приводит к появлению «замуллитизированной» матрицы. Если в исходном боксите содержание муллита составляет 5 %, то после обжига в динасовой печи оно увеличивается до 33–35 %, что сопровождается ростом, обеспечивающим безусадочность матричной системы (см. рис. 2, б).

В большинстве же случаев в огнеупорных бетонах, несмотря на «стесненные» условия спекания микрообъемов матрицы в зазорах между зернами наполнителя, их усадка адекватна усадке компактного материала матрицы. В процессе спекания матрицы вследствие тормозящего действия наполнителя в ней образуются микротрещины. Таким образом, контактные взаимодействия в бетонах приводят к развитию окружных напряжений растяжения, к градиентам усадочных напряжений матрицы и, как следствие, к нарушению сплошности как зоны контакта, так и матричного материала (см. рис. 1, типы II–IV). При этом может отмечаться образование как ту-



**Рис. 2.** Электронные снимки образцов матричной системы на основе ВКВС композиционного состава (боксит Rota-HD 89 % – ВДКС 11%): а —  $T_{\text{обж}} = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б —  $T_{\text{обж}} = 1350\div 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (60 ч); 1 — корунд; 2 — муллит; 3 — стекло; 4 — титаносодержащие соединения ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ); 5 — магнетит ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 6 — поры

пиковых (тип II), так и сквозных (тип III) трещин. При слишком высокой усадке отмечаются разрывы матрицы (тип IV). По аналогии с данными [2, 3, 7, с. 323–326] в матрице можно выделить две основные группы дефектов: первого рода — округлые дефекты типа литейных раковин и второго рода — трещины или в матрице, или на контакте с заполнителем. Определяющей чертой любого дефекта является степень его остроконечности, приводящая к сильной концентрации напряжений. И поэтому главное влияние на прочностные свойства рассматриваемых материалов оказывают дефекты второго рода.

Значительную роль в характере распространения трещин играют тип заполнителя и адгезионная связь в контактной зоне. Здесь можно выделить три случая (см. рис. 1, II–IV). Пористые заполнители, как правило, характеризуются сильной или средней адгезией к матрице (см. рис. 1, II, III). Отмечено [3–5, 7, 31], что капиллярно-пористое строение зерен заполнителя приводит к влагообмену между сухими зернами и керамической суспензией с образованием оболочки вяжущего. Адгезия усиливается также за счет геометрического фактора — шероховатого и трещиноватого рельефа зерен заполнителя, увеличивающего площадь контакта. В случае беспористого заполнителя (например, из электроплавленных огнеупоров) адгезия из-за отсутствия указанных факторов значительно меньше (см. рис. 1, IV). Для сильной адгезии в контактной зоне характерно образование концентрических трещин в матрице в зонах искривления формы (см. рис. 1, III), для слабой — отрыв матрицы от заполнителя (см. рис. 1, IV). Актуальность рассмотренных аспектов, касающихся структуры огнеупорных бетонов, обусловлена тем, что их

объемопостоянство в процессе эксплуатации является одним из главных требований.

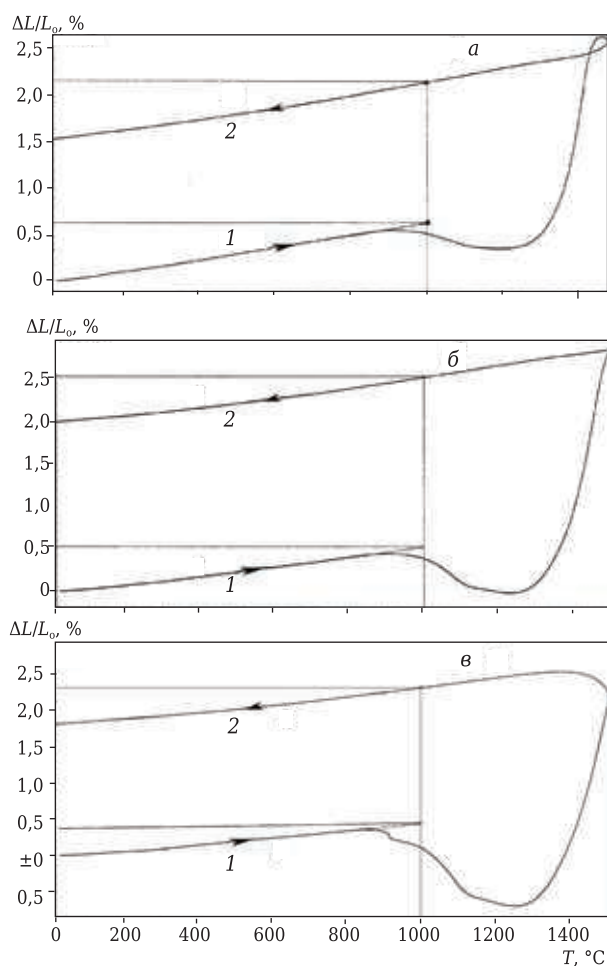
### О ПРОЦЕССАХ СПЕКАНИЯ И МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ КЕРАМОБЕТОНОВ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

В технологии получения не только огнеупорных бетонов, но и бетонных крупногабаритных изделий высокое их объемопостоянство в процессе предварительного обжига или эксплуатации позволяет значительно повысить точность размеров. В производстве и применении высокоглиноземистых неформованных огнеупоров проблему объемопостоянства обычно решают применением в качестве сырья для их производства минералов силлиманитовой группы [32]. Такие минералы достаточно эффективны и в качестве добавок для неформованных огнеупоров на основе спеченного боксита. В отличие от данных [32–34] повышение объемопостоянства керамобетонных достигалось выбором состава матричной системы, позволяющего осуществить в процессе обжига или службы (в случае неформованных огнеупоров) синтез муллитовой фазы. Установлено [21, 28, 35], что основным процессом в изменении минерального состава матричной системы высокоглиноземистых и корундовых керамобетонных является синтез вторичного муллита. Этот процесс сопровождается ростом объема, что позволяет значительно компенсировать усадочные явления в материале. В процессе обжига матричная система претерпевает изменения, поэтому конечные значения усадки или роста образцов

керамобетонов определяются в основном ее массовым или объемным содержанием в материале.

Для объективной оценки эксплуатационной характеристики огнеупорных бетонов (в особенности монолитной футеровки) весьма информативными и важными являются исследования поведения их матричных систем в процессе как неізотермического нагрева, так и изометрической выдержки. Если в процессе первичного нагрева футеровки, как правило, достигается требуемая исходная механическая прочность, то в процессе изотермической выдержки (при температуре эксплуатации) происходит спекание и формируется фазовый состав, сопровождающийся объемными изменениями (усадки или роста).

Как показано в публикациях [17–19, 25–30], весьма эффективными для изучения влияния неізотермического режима нагрева не только на тепловое расширение (ТР), но и на спекание (усадку) и, что не менее важно, на процесс муллитизации являются дилатометрические исследования. Эти исследования были выполнены



**Рис. 3.** Влияние температуры  $T$  неізотермического нагрева и охлаждения в дилатометре на линейные изменения  $\Delta L/L_0$  размеров исходного образца (а), а также образцов с добавкой 5 (б) и 10 % (в) огнеупорной глины: 1 — нагрев в интервале 20–1500 °С; 2 — охлаждение

на высокотемпературном дилатометре системы Netzsch Dill 402, Германия [18, 29]. Режимом измерения относительного ТР был предусмотрен неізотермический нагрев образца со скоростью 5 °С/мин в интервале 20–1500 °С с одновременной постоянной фиксацией его размеров. Таким образом, в режиме работы дилатометра реализовывался также 5-ч неізотермический обжиг образцов со скоростью 300 °С/ч. Из результатов исследований [18, 29] можно сделать вывод, что высокотемпературная дилатометрия — довольно чувствительный метод оценки структурных или фазовых изменений материала в процессе неізотермического нагрева в широком температурном интервале.

На рис. 3 показано влияние температуры нагрева и охлаждения на линейные изменения размеров образцов на основе ВКВС боксита композиционного состава без добавки и с добавкой нижеуевельской огнеупорной глины. Как известно [4–8, 36, 37], добавка глины в количестве 1–3 % весьма эффективна в технологии керамобетонов. Из рис. 3 следует, что в процессе подъема температуры в образцах всех составов в интервале 850–900 °С фиксируется начальная стадия спекания (усадки), максимальные значения которой достигаются при 1200–1250 °С. Величина усадки существенно зависит от состава: минимальная — у исходного образца, максимальная — у образца с 10 % глины. После достижения точки максимальной усадки у образцов всех составов по мере повышения температуры начинается постепенный рост, обусловленный образованием вторичного муллита. Как показано в публикациях [17–19, 29, 30, 35], в интервале 1150–1200 °С параллельно со спеканием начинается процесс муллитизации. Следует отметить, что согласно данным [38] температура образования муллита при обжиге нижеуевельской глины, содержащей 60–65 % каолинита, 12–17 % монтмориллонита и 22 % кварца, составляет 1100 °С, т. е. эта температура близка к температуре начальной стадии муллитизации изучаемых материалов. При повышении температуры от точки максимальной усадки до 1500 °С рост исходных образцов составляет 2,2 % (см. рис. 3, а), а образцов с 5 и 10 % глины 2,9 и 3,0 % (см. рис. 3, б, в). Эта разница свидетельствует о том, что в образцах с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  (за счет введения глины) заметно возрастает эффект вторичного муллитообразования. Значительное различие между образцами проявляется в показателях ТР.

На основе данных по относительному изменению линейных размеров образцов как при нагреве (см. рис. 3, кривые 1), так и при охлаждении (прямые 2) представляется возможным количественно оценить показатели ТР как исходных, так и термообработанных образцов, т. е. прошедших неізотермический нагрев в интервале 20–1500 °С в течение 5 ч. С практи-

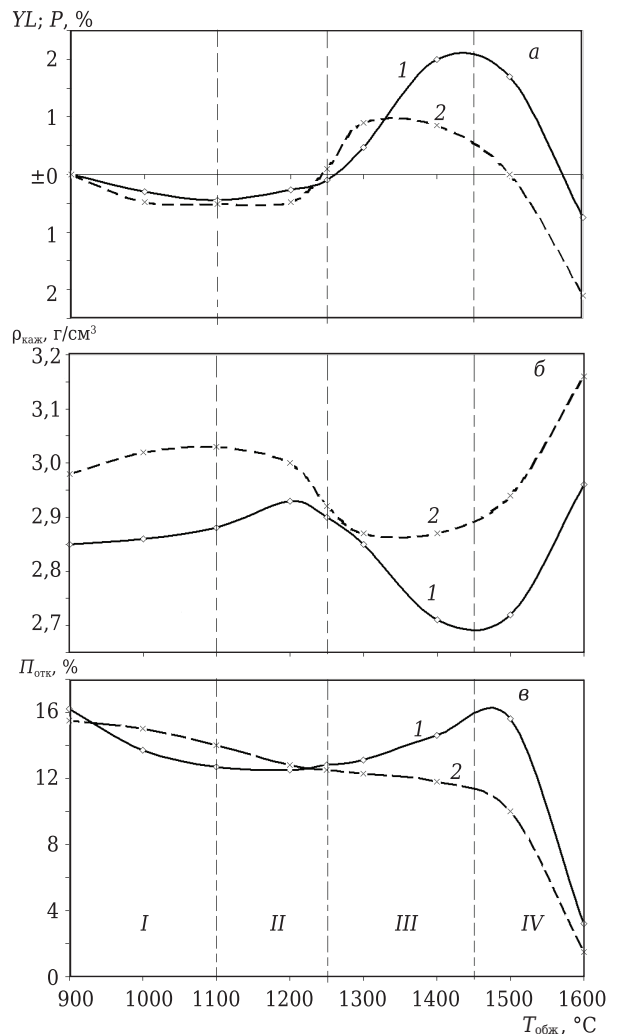
ческой точки зрения для этой цели обычно используют показатель относительного линейного расширения материала при 1000 °С, который определяется усредненным значением его ТР в интервале 20–1000 °С [4–7, 39–41]. Из рис. 3 следует, что у всех образцов до 850–900 °С наблюдается прямолинейная зависимость роста их размеров, определяемая ТР исходного материала. Из экстраполированных до 1000 °С прямых рис. 3 следует, что образцы существенно различаются показателями относительного линейного роста, или ТР. Так, у образца на основе исходной ВКВС (см. рис. 3, а) ТР при 1000 °С составляет 0,60 %, а у образцов с 5 и 10 % огнеупорной глины ТР существенно ниже — 0,50 и 0,35 % соответственно.

С учетом того, что по разным данным ТР муллита при 1000 °С преимущественно находится в пределах 0,45–0,50 % [6, 29, 41], а в исходных образцах преобладает содержание корунда со значительно большим значением ТР (0,8 %), показанные на рис. 3 данные могут показаться существенно заниженными. Между тем, по нашему мнению, столь низкие показатели ТР исходных образцов при первичном нагреве могут быть частично объяснены протекающим при этом процессом дегидратации (удалением химически связанной воды) и существенным содержанием в материале ВДКС (~17 %). Показатель ТР ВДКС в 8 раз ниже, чем у муллита, и в 15 раз ниже, чем у корунда. Как показано в статье [18], потери при прокаливании  $m_n$  образцов, рассмотренных на рис. 3, а, б и в, составляют 0,3, 0,7 и 1,5 % соответственно. Наше предположение о влиянии  $m_n$  на ТР в интервале температур нагрева косвенно можно объяснить следующим. Показатели ТР термообработанных при 1000 °С исходных образцов (без добавки глины) находятся в интервале 0,72–0,75 %. Разница между этими значениями и аналогичными согласно рис. 3, а, б, в составит от 0,07 % (см. рис. 3, а) до 0,2 и 0,35 % для образцов с содержанием глины 5 и 10 % соответственно.

Таким образом, отмеченная как у исходных образцов, так и у образцов с 10 % глины значительная разница в значениях ТР соответствует такой же разнице показателей их  $m_n$  (0,3 и 1,5 % соответственно). Уменьшение ТР образцов, содержащих глину, за счет их дегидратации можно объяснить также следующим. Согласно данным [42, с. 115] значительная усадка глин и каолинов отмечается при их нагреве до 500–600 °С: «при этой температуре после испарения воды наступает сближение частичек, обуславливающее усадку». Эффект низкотемпературной усадки образцов с добавкой глины отмечен также в статье [29]. Как показано в статьях [18, 29], исследуемые образцы (см. рис. 3, а, б и в) исходного состава, а также с содержанием 5 и 10 % глины после термообработки при 800–900 °С характеризовались линейной усадкой 0, 0,10 и 0,22 %

соответственно. Эти данные вполне объективно свидетельствуют об аномальном поведении при нагреве высушенных образцов указанных составов, в значительной степени определяемом усадочными явлениями при повышении температуры, вызванными дегидратацией.

Общий характер зависимости спекания и муллитизации образцов на основе ВКВС боксита с содержанием 11 % (состав 1) и 5,5 % ВДКС (состав 2) от температуры изотермического обжига по данным [30] показан на рис. 4. Из рис. 4, а следует, что заметная усадка образцов начинается выше 900 °С. При этом в интервале 1000–1200 °С у образцов двух составов отмечаются близкие значения линейной усадки (0,4 и 0,5 % соответственно). Однако уже после  $T_{обж}$  1250 °С происходит значительный рост образцов, который компенсирует предшествующую усадку, что свидетельствует о протекании про-



**Рис. 4.** Влияние температуры обжига  $T_{обж}$  с изотермической выдержкой 1 ч (при 1600 °С 2 ч) на рост  $P$  и усадку  $YL$  (а), кажущуюся плотность  $\rho_{каж}$  (б) и открытую пористость  $P_{отк}$  (в) образцов на основе ВКВС, содержащих ВДКС в количестве 11 % (кривые 1) и 5,5 % (кривые 2); I–IV — характерный интервал температур (см. текст)

цесса муллитобразования. По мере повышения  $T_{обж}$  эффект муллитизации превалирует над спеканием, что сопровождается существенным ростом образцов. Между тем максимальные показатели роста образцов с разным содержанием ВДКС существенно различаются: 2 % у состава 1 (см. рис. 4, кривая 1) и 0,9 % у состава 2 (кривая 2). Это объясняется тем, что содержание ВДКС, которое в значительной степени определяет объем образовавшегося в материале вторичного муллита, в составе 2 в 2 раза ниже, чем в составе 1. Следует отметить также, что в составе 1 максимальный показатель роста отмечается при 1400 °С, в составе 2 при 1300 °С. Можно предположить, что это различие обусловлено тем же фактором: по мере повышения содержания вторичного муллита повышается температура (или продолжительность) окончания процесса вторичного муллитобразования. Как следует из характера кривых на рис. 4, а, процесс спекания замуллитизированного материала (наличие значительной усадки после роста) состава 1 проявляется после 1500 °С, состава 2 после 1400 °С.

Из рис. 4, б, в видно, что показатели  $\rho_{каж}$  исходных образцов состава 1 находятся в пределах 2,86–2,88 г/см<sup>3</sup>, состава 2 — в пределах 2,97–3,0 г/см<sup>3</sup>, а показатели  $P_{отк}$  — в пределах 16–17 и 15–16 % соответственно. Таким образом, несмотря на различие в составах и дисперсности ВДКС значения исходной пористости сопоставляемых материалов весьма близки (см. рис. 4, в).

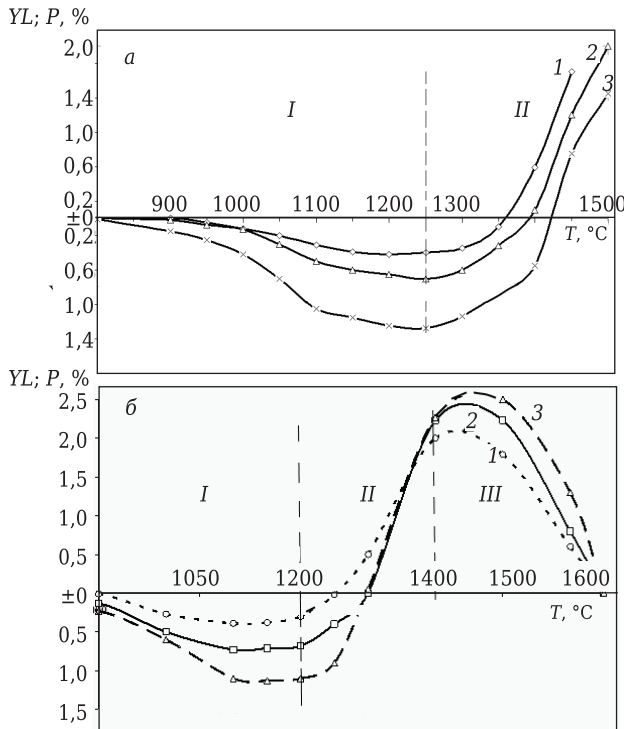
Из анализа показателей  $P$ ,  $YL$ ,  $\rho_{каж}$  и  $P_{отк}$  от  $T_{обж}$  очевиден сложный характер их зависимости, определяемый параллельно протекающими процессами как спекания (уплотнения, сопровождаемого усадкой  $YL$ ), так и вторичного муллитобразования, сопровождающегося ростом образцов и снижением их плотности с соответствующим ростом пористости. В связи с этим представляется целесообразным выделить специфические интервалы температур (I–IV), каждый из которых характеризует отмеченные особенности влияния  $T_{обж}$  на рассмотренные показатели (см. рис. 4).

Для интервала I (900–1100 °С) характерно обычное для керамических и огнеупорных материалов спекание (уплотнение), сопровождаемое некоторой усадкой  $YL$ , ростом  $\rho_{каж}$  и уменьшением  $P_{отк}$ . В интервале II (1100–1250 °С) параллельно протекают процессы как спекания, так и муллитизации. Из рис. 4, а следует, что несмотря на повышение  $T_{обж}$  от 1100 до 1200 °С,  $YL$  образцов не увеличивается, а при повышении  $T_{обж}$  до 1250 °С даже уменьшается вследствие превалирования процесса муллитизации над спеканием. Основной этап муллитизации изученных материалов происходит в интервале III (1250–1450 °С). На этом этапе достигаются максимальный рост и минимальная усадка. Вы-

сокая степень спекания, сопровождаемая усадкой, ростом  $\rho_{каж}$  и снижением  $P_{отк}$  характерна для интервала температур IV (>1450 °С).

Из рис. 4 следует, что состав образцов определяет характер зависимости их разных показателей от температуры обжига. Так, у образцов с меньшим содержанием ВДКС (состав 2) процесс значительного роста или муллитизации начинается при более низкой  $T_{обж}$ , чем необходимо для материала с большим содержанием ВДКС (состав 1). Это обусловлено исходным содержанием ВДКС в материале, которое определяет объем образовавшегося в нем муллита, а соответственно, и показатель роста. Несмотря на сопоставимые значения исходной пористости образцов состава 1, в интервале 1250–1500 °С происходит значительный (2,5 %) рост пористости по сравнению с этим показателем в интервале II; для состава 2 рост отсутствует (см. рис. 4, в). После обжига при 1600 °С  $P_{отк}$  снижается до 3 и 1,5 % у образцов составов 1 и 2 соответственно. В отличие от материалов, обожженных при  $T_{обж}$  ниже 1450 °С, материалы после обжига при 1600 °С характеризуются значительной закрытой пористостью. Исходя из данных по  $\rho_{каж}$  (см. рис. 4, б) и ориентировочных значений истинной плотности материалов после обжига при 1600 °С на уровне 3,40 и 3,50 г/см<sup>3</sup> (для составов 1 и 2 соответственно), расчетные значения истинной пористости составят ориентировочно 14 и 10 %. С учетом открытой пористости 3 и 1,5 % закрытая пористость этих материалов будет равна 11 и 8,5 %. Как показано в публикации [17], материалы составов 1 и 2 существенно различаются по пределу прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  после обжига в интервале 1400–1600 °С. Так,  $\sigma_{изг}$  материала состава 2 (с пониженным содержанием ВДКС) находится в пределах 125–130 МПа, состава 1 90–100 МПа. Отмеченная разница вполне объяснима разными показателями пористости сопоставляемых материалов (см. рис. 4, в).

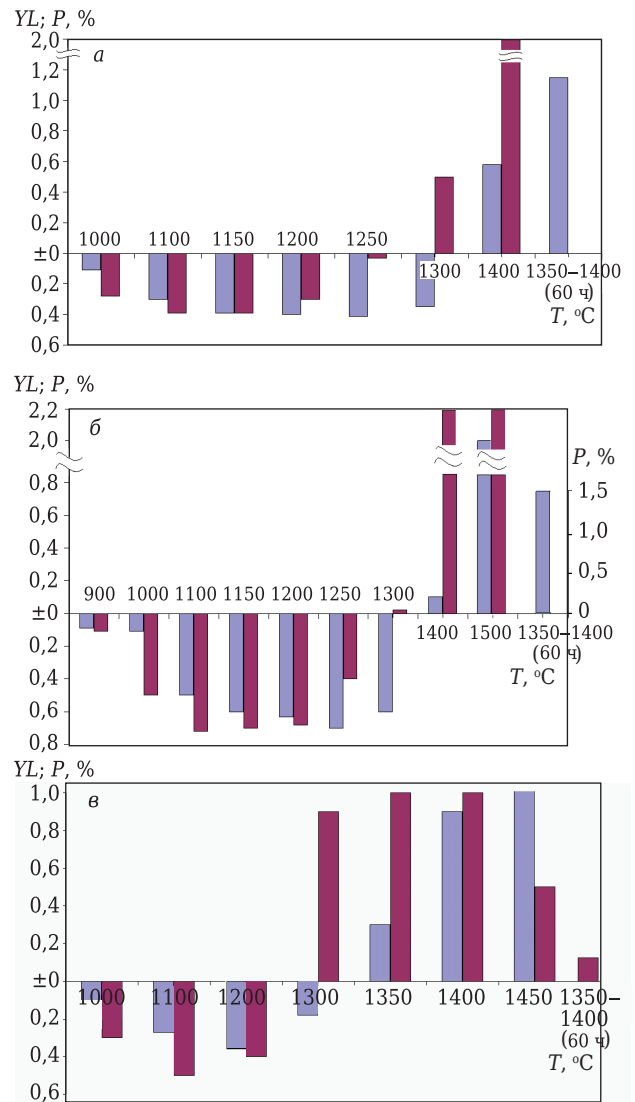
Для получения дополнительной информации, касающейся механизма спекания и образования вторичного муллита, а также для определения специфических в этом отношении интервалов температур целесообразно сопоставить и проанализировать уровень линейных изменений при сопоставимых температурах неизотермического нагрева (рис. 5, а) и изотермической выдержки при обжиге образцов (рис. 5, б). При этом исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении ТР в dilatометре и в процессе нагрева образцов до заданной температуры с изотермической выдержкой была одинаковой (5 °С/мин, или 300 °С/ч). Поэтому вполне обоснованно можно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки характеризовались такими же показателями усадки или роста, как и образцы при нагреве в dilatометре до соответствующей



**Рис. 5.** Влияние температуры  $T$  неизо термического нагрева со скоростью 5 °С/мин (а) и изотермической выдержки 1 ч (при 1600 °С 2 ч) (б) на  $P$  и  $YL$  образцов на основе ВКВС: 1 — исходный образец; 2, 3 — образцы с добавкой 5 (2) и 10 % глины (3); I, II — интервалы температур преобладающих усадки и роста; III — интервал усадки (спекание замуллитизированного материала)

температуры. В этой связи сопоставительный анализ усадки (спекания) или роста (муллитизации) проведен на образцах трех составов, полученных на основе ВКВС, а также с добавкой 5 и 10 % огнеупорной глины. Обобщенные данные по влиянию температуры неизо термического нагрева (в дилатометре) на усадку и рост образцов показаны на рис. 5, а, а данные по влиянию обжига с изотермической выдержкой — на рис. 5, б.

На рис. 6 сопоставлены значения усадки или роста образцов в процессе неизо термического нагрева и изотермического спекания с выдержкой 1 ч, а также показан рост образцов после их продолжительного пребывания в печи для обжига динаса (~60 ч в интервале 1350–1400 °С) [30]. При 1000 и 1100 °С значения усадки исходных образцов после изотермического спекания (1 ч) заметно выше, чем у образцов после неизо термического нагрева до той же температуры. Однако при ее повышении до 1150 °С эти показатели становятся одинаковыми, а при 1200 °С значения  $YL$  образцов после неизо термического нагрева выше, чем после изотермического спекания. При дальнейшем повышении температуры до 1250 °С значения  $YL$  образцов после изотермического спекания намного меньше, чем у образцов после неизо термического нагрева. Такая особенность обусловлена тем, что



**Рис. 6.** Влияние температуры  $T$  неизо термического нагрева (светлое) и изотермической выдержки в течение 1 ч (темное) на линейные размеры образцов исходного состава (а), с добавкой 5 (б) и 10 % (в) глины, а также образцов после длительного обжига

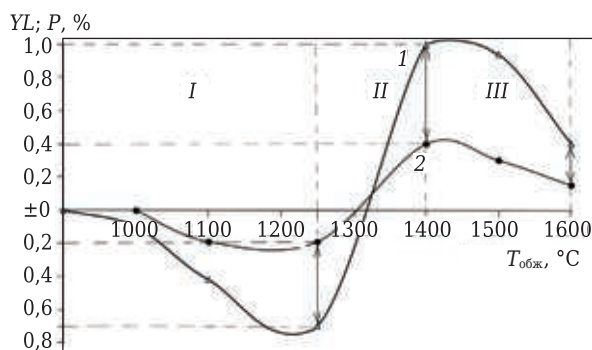
в интервале 1150–1250 °С постепенно нарастает интенсивность процесса муллитобразования, сопровождающегося линейным ростом. Это нивелирует эффект спекания или усадки. С повышением температуры до 1300 °С отмечается существенный рост (0,5 %) образцов после изотермического обжига, который свидетельствует о преимущественном муллитобразовании; у образцов после нагрева до этой же температуры отмечается усадка 0,35 %. При нагреве до 1400 °С для образцов неизо термического нагрева характерен существенный (0,57 %) рост, который значительно (в 3,5 раза) выше, чем у образцов, обожженных при этой же температуре. Образцы после продолжительного пребывания в туннельной печи для обжига динаса характеризуются ростом 1,15 %.

Из аналогичных данных, показанных на рис. 6, б, следует, что у образцов с 5 % глины в интервале 900–1200 °С значения  $Y_L$  выше, чем у тех образцов, которые подверглись изотермическому спеканию. Однако при 1250 °С значительно большая усадка характерна для образцов после неізотермического нагрева; в первом случае при 1300 °С проявляется усадка, во втором — начальная стадия роста. При 1400 °С отмечается значительный рост образцов после изотермического обжига (2,2 %) и намного меньший (0,1 %) после неізотермического нагрева. При повышении температуры до 1500 °С эта разница становится незначительной. Многочасовой обжиг образцов в печи для обжига динаса сопровождается ростом 1,5 %.

У образцов с 10 % глины (см. рис. 6, в) в интервале 900–1100 °С разница в показателях  $Y_L$  минимальная, а при 1200 и 1250 °С значения усадки образцов после неізотермического нагрева выше, чем у образцов после изотермического обжига. После нагрева до 1300 и 1400 °С отмечается усадка образцов, после изотермического обжига — рост. Значительный рост образцов происходит в результате нагрева до 1500 °С и обжига при этой температуре (1,47 и 2,63 % соответственно). Весьма высокий показатель роста (2,6 %) отмечается также у образцов после продолжительного обжига в динасовой печи. Из изложенного следует, что уже до 1150 °С на стадии неізотермического нагрева доля спекания или усадки достигает 90–100 %. Это свидетельствует о том, что начальная стадия муллитизации относится к интервалу 1100–1150 °С.

### СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ УСАДКИ ИЛИ РОСТА МАТРИЧНОЙ СИСТЕМЫ И БЕТОНОВ

Применительно к технологии литых корундовых керамобетонных, полученных с применением ВКВС композиционного состава (совместное мокрое измельчение 89 % корунда и 11 % ВДКС),



**Рис. 7.** Влияние  $T_{обж}$  (выдержка 1 ч) на  $P$  и  $Y_L$  образцов на основе системы ВКВС композиционного состава – матричная система (1) и корундового керамобетона (2); I, II, III — интервалы температур спекания, муллитизации, вторичного спекания соответственно

проведена сопоставительная оценка изменения линейных размеров образцов в широком интервале температур обжига как исходной матричной системы, так и керамобетонных на ее основе [20, 21]. При этом исходная ВКВС как матричная система керамобетона при влажности 12 % характеризовалась существенной полидисперсностью [5, 20, 31] ( $K_n = K_{80}/K_{20} = 31$ ), максимальным размером частиц  $d_{max} = 50$  мкм и медианным диаметром  $d_{50} = 6$  мкм [5, 20]. Ее содержание по объему смеси составляло  $C_{V_m} = 0,45$ . Заполнитель на основе электрокорунда характеризовался размером частиц в интервале 0,1–3,0 мм при его объемном содержании в смеси  $C_{V_3} = 0,55$ . На рис. 7 показано влияние температуры обжига (выдержка 1 ч) на показатели роста и усадки образцов на основе системы ВКВС композиционного состава – матричная система и корундовый керамобетон.

Из рис. 7 следует, что показатели как усадки, так и роста изучены в интервале  $T_{обж}$  900–1600 °С. Из кривых 1 и 2 (как и в случае высокоглиноземистых керамобетонных, полученных с применением ВКВС композиционного состава [17, 18, 30]) видно, что по характеру зависимости усадки или роста от температуры обжига следует выделить три интервала температур, соответствующих преимущественному спеканию (I), муллитизации (II) и спеканию замуллитизированной матричной системы (III). Если интервал I соответствует  $T_{обж}$  900–1250 °С, то интервалы II и III соответствуют  $T_{обж}$  1250–1400 и 1400–1600 °С соответственно. При сопоставлении кривых 1 и 2 следует, что при всех значениях  $T_{обж}$  между ними наблюдается существенная разница. При этом показатели как усадки, так и роста образцов матричной системы (кривая 1) при всех значениях  $T_{обж}$  намного выше, чем у керамобетона (кривая 2). При этом максимальная разница отмечается при  $T_{обж}$  1250 °С (усадка) и 1400 °С (рост). Из анализа хода кривых 1 и 2 следует, что при превышении  $T_{обж}$  1250 °С после достижения максимальной усадки (0,7 % для матричной системы и 0,20 % для керамобетона) наблюдается существенный рост образцов, обусловленный протеканием процесса муллитизации [17–19, 28–30]. Вследствие этого уже в интервале  $T_{обж}$  1310–1320 °С рост образцов как матричной системы, так и керамобетона компенсирует предшествующую усадку, т. е. при этом достигается нулевое значение линейных изменений размеров образцов. Если максимальная разница между показателями усадки образцов достигается при  $T_{обж}$  1250 °С (в 3,7 раза), то максимальная разница между показателями роста — при  $T_{обж}$  1400 °С (в 2,5 раза). Отмеченные различия в показателях усадки при  $T_{обж}$  1100 °С существенно ниже (в 2,2 раза). При превышении температуры обжига 1400 °С, соответствующей окончанию процесса муллитизации матричной

системы керамобетона, отмечается снижение роста вследствие спекания или усадки замультитизированной матричной системы. При этом если при  $T_{обж}$  1500 °С этот эффект незначителен, то при повышении  $T_{обж}$  до 1600 °С показатели роста снижаются до 0,4 % (для матричной системы) и до 0,15 % (для керамобетона). Из рис. 7 следует также, что максимальная разница усадки матричной системы (1) и керамобетона (2) соответствует  $T_{обж}$  1250 °С, а максимальная разница роста —  $T_{обж}$  1400 °С: 0,5 % (0,7–0,2) и 0,6 % (1,0–0,4) соответственно.

Исходя из предположения о том, что заполнитель является безусадочным, а усадка определяется только спеканием матричной системы [7, 20, 21], расчетная величина усадки бетона  $U_6^p$  определяется соотношением

$$U_6^p = U_m^p(1 - C_{V_3}),$$

где  $U_m^p$  — реальная усадка матричной системы;  $C_{V_3}$  — объемное содержание заполнителя в бетоне (в данном случае  $C_{V_3} = 0,55$ ).

Исходя из этого соотношения расчетные значения усадки бетона при 1250 °С :

$$U_6^p = 0,7(1 - 0,55) = 0,7 \cdot 0,45 = 0,31 \text{ \%}.$$

Фактическая (экспериментально определяемая) величина усадки бетона составляет 0,2 %. Величина некомпенсированной («недопущенной») усадки  $U_6^h$  определяется разницей между показателями расчетной  $U_6^p$  и экспериментальной  $U_6^o$ , т. е.

$$U_6^h = U_6^p - U_6^o = 0,31 - 0,2 = 0,11 \text{ \%}.$$

Аналогичным образом определяются и показатели как расчетного роста  $P_6^p$ , так и некомпенсированного роста бетона  $P_6^h$ . Исходя из предположения, что рост бетона определяется только процессом муллитизации матричной системы и неизменностью объема заполнителя, эти показатели определяются соотношениями:

$$P_6^p = P_m^p(1 - C_{V_3}) = 1,0 \cdot 0,45 = 0,45 \text{ \%},$$

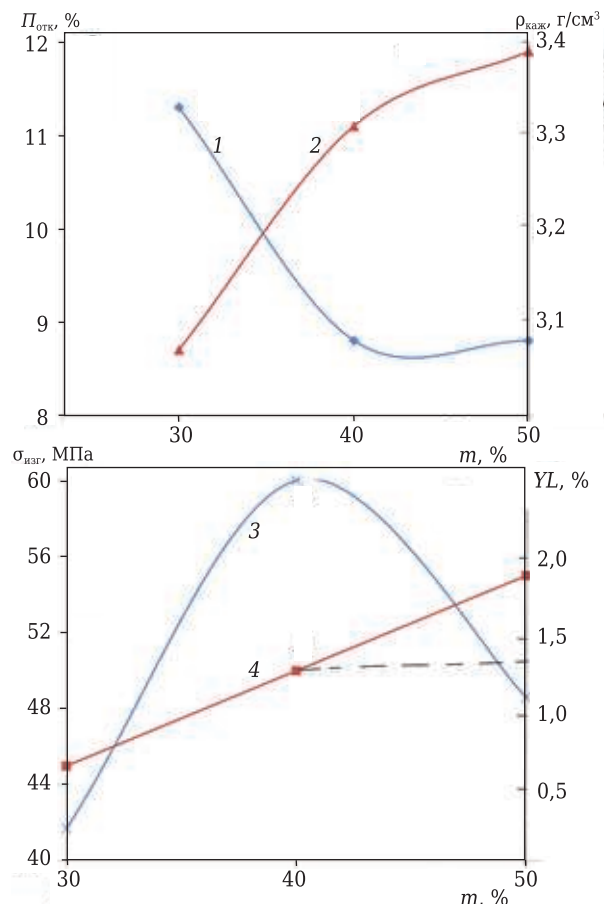
$$P_6^h = P_6^p - P_6^o = 0,45 - 0,40 = 0,05 \text{ \%}.$$

Из приведенных данных следует, что даже максимальные показатели реальных значений усадки или роста керамобетона (0,2 и 0,4 % соответственно) весьма незначительны и поэтому согласно схемам, показанным на рис. 1, рассмотренные керамобетоны характеризуются безусадочной матричной системой. Это следует из того факта, что в реальной области температур службы ( $T_{обж}$  1300–1600 °С) как матричная система, так и керамобетон характеризуются оптимальными показателями роста.

В отличие от рассмотренных безусадочных керамобетонов португальские ученые [43] получили и исследовали БЦОБ корундового состава со значительной усадкой, возникающей в про-

цессе их термообработки. В этой же работе [43] изучено влияние содержания объемной доли матричной системы БЦОБ корундового состава на некоторые их свойства. Эти бетоны были получены на основе табулярного глинозема восьми фракций при  $D_{max} = 1,2$  мм (заполнитель) и реактивного глинозема СТ 3000 SG фирмы Almatiss. Принципиальным отличием данного БЦОБ от ранее рассмотренного керамобетона (см. рис. 7) является состав матричной системы. Если последняя в данном случае представлена на 100 % реактивным глиноземом, то матричная система, по данным [20, 21], кроме  $Al_2O_3$  содержит также ВДКС (11 %). Во всех составах заполнитель характеризовался коэффициентом распределения по Андреасену  $q = 0,35$ . На рис. 8, построенном по табличным данным публикации [43], показано влияние содержания матричной системы в бетонах, обожженных при 1600 °С, на показатели  $P_{отк}$ ,  $\rho_{каж}$ ,  $\sigma_{изг}$  и  $YL$ .

Из рис. 8 следует, что при увеличении  $m$  от 30 до 50 %  $\rho_{каж}$  повышается от 3,0 до 3,38 г/см<sup>3</sup>, а  $P_{отк}$  снижается от 11,3 до 8,8 %. Отмечается практически прямолинейная зависимость  $YL$  от  $m$ . При этом характерно, что увеличение  $m$  в 1,7 раза (от 30 до 50 %) сопровождается повышени-



**Рис. 8.** Влияние объемного содержания матричной системы  $m$  в исходных образцах корундовых БЦОБ, обожженных при 1600 °С, на  $P_{отк}$  (1),  $\rho_{каж}$  (2),  $\sigma_{изг}$  (3) и  $YL$  (4)

ем  $Y_L$  в 3,4 раза (от 0,58 до 1,97 %). Максимальные значения  $\sigma_{изг}$  достигаются при  $m = 40$  % и составляют 60 МПа, а при  $m$ , равном 30 и 50 %,  $\sigma_{изг}$  составляет 41,7 и 48,6 МПа соответственно.

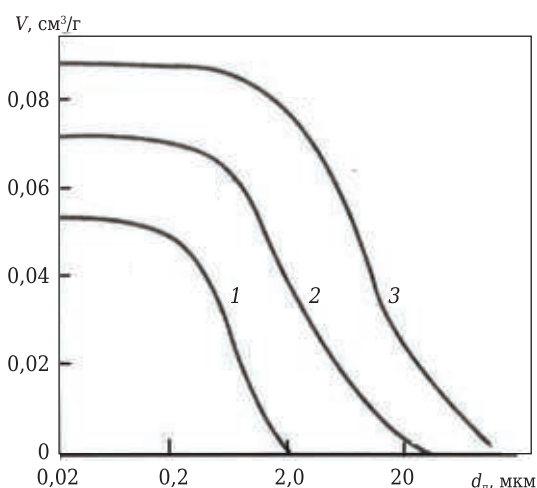
Известно, что табулярный глинозем получают в шахтных печах при температуре обжига, достигающей 1800–1850 °С [5, 44, 45]. Получаемый на его основе огнеупорный заполнитель характеризуется  $\rho_{каж} = 3,60 \div 3,66$  г/см<sup>3</sup> и  $P_{отк}$  до 3 %. Вполне обоснованно можно предположить, что в интервале температур обжига или службы бетона при 1500–1650 °С такой заполнитель является безусадочным. В то же время высокодисперсный материал матричной системы с  $d_{50} = 0,7$  мкм [43] в аналогичных условиях может обладать существенной (в пределах 8–12 %) линейной усадкой. У огнеупорного бетона с объемным содержанием матрицы 50 % (как в рассмотренном на рис. 8 случае) расчетный показатель усадки при этих условиях, согласно данным [43], должен находиться в пределах 4–6 %. Между тем из практики известно, что с учетом некомпенсированной усадки  $U_n$ , определяемой разницей между показателями расчетной и экспериментальной усадки [7, с. 275], при общей усадке бетона 2 % показатели  $U_n$  могут находиться в пределах 2–4 %. При таких значениях вполне может проявляться эффект образования микротрещин (см. рис. 1, III, IV), что сопровождается снижением прочности и укрупнением поровой структуры бетона. Сопоставляя данные, показанные на рис. 8, со схемами развития трещин (см. рис. 1), можно предположить, что при содержании матричной системы 30, 40 и 50 % (и усадки 0,58, 1,40 и 1,97 %) структура изученных корундовых БЦОБ подобна типам, соответствующим схемам II, III и IV соответственно. Во многих случаях фактор существенного образования подобных структур может ухудшать служебные характеристики бетона. Между тем в некоторых случаях

применения огнеупоров с требуемой повышенной термостойкостью целесообразно создание микротрещиноватой или фрагментарной структуры, что достигается регулированием показателя некомпенсированной усадки [32–34]. Из изложенного следует, что оптимизация составов огнеупорных бетонов (прежде всего выбор соотношения матричной системы и заполнителя) должна осуществляться с учетом конкретных условий их службы.

Для оценки эффективности или оптимальности составов, а также технологии получения и структурных особенностей разных видов БЦОБ как композиционных материалов целесообразно сопоставление их механических свойств со свойствами как матричной системы, так и огнеупорных заполнителей в отдельности. Как следует из рис. 8, в интервале составов корундовых БЦОБ показатели  $\sigma_{изг}$  находятся в интервале 42–60 МПа. Между тем при принятой температуре обжига  $\sigma_{изг}$  образцов на основе высокодисперсного  $Al_2O_3$  при  $P_{отк}$  до 3–5 % составляет 300–400 МПа [5, 20]. Примерно таким же уровнем прочности характеризуется и табулярный глинозем, полученный при температуре обжига 1800–1850 °С [44, 45]. Сопоставление приведенных данных с показателями изученных [5, 20, 21] корундовых БЦОБ показывает, что их прочность намного (в 5–7 раз) ниже, чем у исходных компонентов. В значительной степени это определяется и рассмотренными (см. рис. 1) дефектами структуры.

В отличие от приведенных данных, касающихся БЦОБ с беспористыми заполнителями, у керамобетонов, полученных с применением пористых заполнителей (алюмосиликатный шамот с разным содержанием  $Al_2O_3$  и бокситовый шамот), отмечается существенная разница. Характерной особенностью таких термообработанных керамобетонов является их повышенная механическая прочность по сравнению с прочностью исходных материалов (лом огнеупоров или кусковой шамот) [3, 5, 24, 31]. Такая особенность обусловлена тем, что при применении пористых заполнителей в процессе их смешения с матричной системой (ВКВС) образуется контактный слой вяжущего, благодаря которому заполняются поверхностные поры зерен заполнителя и создается высокопрочная оболочка. С учетом того что термообработанная матричная система характеризуется значительно большей прочностью по сравнению с зернистой составляющей, в данном случае реализуется своеобразный «эффект обоймы» [31]. Рассмотренная особенность формирования структуры керамобетонов с применением пористых заполнителей обуславливает создание тонкокапиллярной структуры; последнее следует из порогрaмм, показанных на рис. 9 [4, с. 297; 24].

Если обычное шамотное изделие или лом на его основе (см. рис. 9, кривая 3) характери-



**Рис. 9.** Порограммы образцов кварцешамотного вяжущего (1), шамотного керамобетона (2) и шамотного изделия (3);  $V$  — объем пор;  $d_p$  — диаметр пор

зуются преимущественным размером пор от 2 до 50 мкм, то в матричной системе на основе ВКВС шамотного состава этот показатель составляет 0,2–2,0 мкм (кривая 1). Керамобетон на основе пористого шамотного заполнителя и вяжущего характеризуется промежуточной поровой структурой. Если в шамоте из обычных прессованных обожженных шамотных огнеупоров содержание канальных пор ( $> 5$  мкм), которые являются проницаемыми для металлургических шлаков [4, 5, 39], составляет 30–60 % (см. рис. 9), то в керамобетоне до 5–10 %. Это достигается созданием безусадочной матрицы (вяжущего), например с применением ВКВС кварцешамотного состава в шамотных керамобетонах [24]. Исключительная эффективность структуры рассматриваемых керамобетонов следует из данных их промышленных испытаний [4, 24]. Керамобетоны с содержанием  $Al_2O_3$  27 % успешно испытаны в качестве футеровочных плит промежуточных ковшей Оскольского электрометаллургического комбината. Характерно, что удельный износ керамобетона на основе лома огнеупоров ШКШ (28 %  $Al_2O_3$ ) оказался в 4 раза ниже, чем износ огнеупоров КШУ-37 (с повышенным по сравнению с керамобетоном содержанием  $Al_2O_3$ ).

#### Библиографический список

1. **Pivinskii, Yu. E.** Cast oxide refractories of a grainy structure. Initial compositions and principles of molding / Yu. E. Pivinskii // *Refractories*. — 1985. — Vol. 26, № 5/6. — P. 261–267.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Исходные составы и закономерности их формования / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1985. — № 6. — С. 6–11.
3. **Pivinskii, Yu. E.** Cast oxide refractories of a grainy structure. Sintering, structure, and properties of cast granular oxide refractories / Yu. E. Pivinskii // *Refractories*. — 1985. — Vol. 26, № 7/8. — P. 334–338.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Литые оксидные огнеупоры зернистого строения. Спекание, структура и свойства / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1985. — № 7. — С. 10–16.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Избр. труды. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. I. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
9. **Пивинский Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к БЦОБ рассмотрен механизм контактных взаимодействий в системе спекаемая матричная – объемопостоянный (неспекаемый) заполнитель и представлены возможные типы развития трещин и характер трещинообразования в структуре материала. В большинстве случаев оптимальной для БЦОБ является структура с безусадочной или низкоусадочной матричной системой. На примере высокоглиноземистых или корундовых керамобетонов, полученных с применением матричных систем на основе ВКВС композиционного состава, показаны возможности получения БЦОБ с высокой степенью объемопостоянства (низкая усадка или умеренный рост). Изучены процессы спекания и муллитобразования матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов при неизотермическом и изотермическом режиме. Дилатометрическими исследованиями установлено, что в интервале 1100–1250 °C происходят начальная стадия муллитизации и преобладающее спекание (усадка), в интервале 1250–1500 °C наблюдается муллитизация, сопровождаемая ростом. Применительно к корундовым керамобетонам проведена сопоставительная оценка влияния термообработки на показатели усадки и роста матричной системы и бетона.

(Продолжение следует)

8. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.
9. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 1. General information. HCBS and ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 430–438.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
11. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 2. High-alumina and corundum ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskiy // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 566–573.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
13. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 3. Very fine forms of silica as effective refractory concrete components / Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 7. — P. 31–39.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 1. — С. 28–38.
15. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит –

кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

13. **Grischpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grischpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.

**Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.

14. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

**Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

16. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.

17. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 3. Effect of firing temperature on sintering and mullitization of materials prepared on the basis of composite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 648–655.

**Пивинский Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 25–33.

18. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compaund composition HCBS, castigs and

materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 70–76.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

19. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 25–33.

20. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum – very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 25–31.

**Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Часть 1. Смешанные ВКВС в системе электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

21. **Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 3. Casting and volume constancy of ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 88–94.

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

22. **Замятин, С. Р.** Огнеупорные бетоны : справочник / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. В. Хорошавин [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 192 с.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский. — Белгород : БелГТАСМ, 1996. — 148 с.

24. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory concretes of new generation. Cement free concretes / Yu. E. Pivinskii, M. A. Trubitsyn // Refractories. — 1990. — Vol. 37, № 7. — P. 435–440.

**Пивинский Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные бетоны / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры. — 1990. — № 8. — С. 6–16.

25. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 14. Composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol 59, № 1. — P. 63–70.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 2. — С. 24–31.

26. **Dyakin, P. V.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 3 / P. V. Dyakin, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 445–453.

**Дякин, П. В.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 3 / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 9. — С. 14–22.

27. **Pivinskii, Yu. E.** Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system. Part 4 / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 142–148.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 4 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 3. — С. 21–27.

28. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков, В. А. Дороганов // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2020. — № 2. — С. 115–124.

29. **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.

30. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol 57, № 5. — P. 536–544.

**Пивинский Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 10. — С. 42–51.

31. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 1. — С. 28–38.

32. **Шевцов, Р. Н.** Разработка безусадочной муллитокорундовой массы для футеровки сталеразливочного ковша / Р. Н. Шевцов, Ю. Ю. Третьякова, Л. Д. Пилипчатин // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2008. — № 10. — С. 30–35.

33. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 5. Cement-free refractory concretes based on hydraulic alumina binders / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 374–383.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 5. БЦОБ на глиноземистых гидравлических вяжущих / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 7. — С. 25–35.

34. **Плетнев, П. М.** Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П. М. Плетнев, В. М. Погребенков, В. И. Вережагин, Д. С. Тюлькин // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 11. — С. 36–43.

35. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) / Yu. E. Pivinskii, V. A. Perepelitsyn, P. V. Dyakin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 652–659.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 12. — С. 27–35.

36. **Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 6. Сопоставительная оценка природных (глины) и искусственных керамических вяжущих (ВКВС) / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 9. — С. 25–31.

37. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок огнеупорных глин в технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 10. — С. 18–26.

38. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.

39. **Кащеев И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

40. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — 2-е изд.; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

41. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]; под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.

42. **Зальманг, Г.** Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг; пер. с нем.; под ред. П. П. Будникова. — М.: Госстройиздат, 1959. — 369 с.

43. **Сильва, А. П.** Влияние тонкомолотой матрицы и крупнозернистого заполнителя на конечные свойства саморастекающихся бесцементных огнеупорных бетонов / А. П. Сильва, Т. С. Девезас, А. М. Сегадаес // *Новые огнеупоры.* — 2008. — № 10. — С. 57–61.

44. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / И. Алленштейн [и др.]; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. — М.: Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

45. **Шнабель, М.** Современные представления о плавляемых и спеченных огнеупорных заполнителях / М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 3. — С. 107–114. ■

Получено 07.04.21  
© Ю. Е. Пивинский,  
П. В. Дякин, 2021 г.

Э. М. Уразаева, к. х. н. М. Х. Руми (✉), к. т. н. Ш. Р. Нурматов, Ш. К. Ирмаева,  
к. т. н. Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, М. А. Зуфаров

Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце»  
АН Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.762.1-127.017:536.21

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Представлены сведения о теплопроводности высокопористых образцов огнеупоров, полученных с использованием каолинов, глин, выгорающих, спекающих добавок, а также пены. Проанализированы данные по свойствам образцов легковесных огнеупоров, полученных разными методами. Акцент сделан на сочетании теплоизоляционных и прочностных свойств образцов. Достигнута теплопроводность пенолегковесных образцов 0,37 Вт/(м·К) при 650 °С в сочетании с удовлетворительным пределом прочности при сжатии 3,8 МПа.

**Ключевые слова:** теплопроводность, легковесные огнеупоры, каолиновые глины, сухарные глины, выгорающая добавка, пенополистирол (ППС), пенометод, поризация.

### ВВЕДЕНИЕ

Шамотные легковесные огнеупоры широко используются для футеровки промышленных печей благодаря низкой теплопроводности и химической стойкости, так как позволяют снизить потери тепла в окружающую среду, а также улучшить работу тепловых агрегатов, сократив продолжительность их разогрева и охлаждения [1]. При разработке огнеупоров учитываются доступность глин разной огнеупорности, технологичность получения огнеупоров, а также условия их эксплуатации [2].

Для производства теплоизоляционных высокопористых огнеупоров из конкретного вида сырья необходимы исследования, касающиеся оптимизации составов шихт, корректировки технологических режимов, а также оценки теплопроводности получаемых материалов для проведения ряда теплотехнических расчетов (например, для футеровки печей). На теплопроводность материала влияет множество факторов: физическое состояние, наличие кристаллических и аморфных фаз, химический состав, примеси, пористость, температура эксплуатации [1]. Изменения этих факторов могут в разной степени влиять на уровень теплопроводности материала. Известно, что теплопроводность

чистых оксидов намного выше, чем у материалов сложного состава со стеклофазой и сложной кристаллической решеткой. Так, теплопроводность  $Al_2O_3$  составляет 30 Вт/(м·К) при 100 °С, а фарфора и плотного шамотного огнеупора 1,7 и 0,85 Вт/(м·К) соответственно. Зависимость теплопроводности материала от температуры очень важна, так как рабочие температуры теплоизоляционных футеровочных материалов довольно высоки. Так, теплопроводность корунда сильно снижается до 6,2 Вт/(м·К) при 1000 °С, а фарфора и плотного шамотного огнеупора незначительно увеличивается до 1,9 и 0,9 Вт/(м·К) соответственно [1, 3].

Еще одним фактором, влияющим на теплопроводность материалов, является их пористость. Анализ литературных данных показывает, что пористость материала снижает его теплопроводность почти в линейной зависимости. Это связано с теплопроводностью воздуха 0,023 Вт/(м·К), величина которой является наименьшей по сравнению с теплопроводностью природных материалов. Влияние пористости и связанной с ней средней плотности настолько однозначно, что некоторые исследователи рассчитывают теплопроводность при комнатной температуре по эмпирическим формулам в зависимости от пористости. Так, в публикации [4] представлен приближенный расчет теплопроводности материала  $\lambda$ , Вт/(м·К), по формуле

$$\lambda = 1,16\sqrt{0,0196 + 0,22\rho_0^2} \cdot 0,16,$$

где  $\rho_0$  — средняя плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

Однако достоверную оценку теплопроводности расчетным путем провести сложно из-за множества факторов, влияющих на ее величину. В



М. Х. Руми  
E-mail: marinarumi@yandex.ru

связи с этим предпочтение получили экспериментальные методы, особенно при исследовании пористых и высокопористых огнеупорных материалов.

Влияние пористости на теплопроводность легковесных огнеупоров описано авторами статьи [5]. Ими пенометодом получены материалы на основе огнеупорных глин, характеризующиеся высокой пористостью (до 68 %) и теплопроводностью 0,2–0,35 Вт/(м·К). При этом оценочная теплопроводность плотных изделий на основе огнеупорных глин в разы больше и составляет 0,7–0,82 Вт/(м·К). Получены также магниезиальные теплоизоляционные материалы с равномерным распределением пор по размерам при использовании вспенивающих добавок [6]. Материалы обладают высокой пористостью (62–71 %) и низкой теплопроводностью — в интервале 0,174–0,310 Вт/(м·К), в то время как теплопроводность плотных изделий составляет 4,66–5,82 Вт/(м·К). Имеются сведения [7] о получении низкоплотных углеродных материалов плотностью от 650 до 810 кг/м<sup>3</sup>; при этом их теплопроводность находится в пределах 2,5–3,2 Вт/(м·К), хотя уровень теплопроводности плотного углерода более 100 Вт/(м·К).

Кроме того, теплопроводность материала зависит в той или иной степени от температуры, а поскольку футеровка тепловых агрегатов работает при повышенных температурах, необходимо знать точную зависимость теплопроводности материала от температуры. Исследования теплопроводности при повышенных температурах шамотных легковесных огнеупоров (огнеупорностью 1670 °С), полученных по технологии поризации, приведены в публикации [8]. Так, метод поризации с введением выгорающей добавки пенополистирола (ППС) позволяет получить материалы теплопроводностью при 600 °С 0,23 Вт/(м·К), а пенометод — теплопроводностью 0,34 Вт/(м·К).

Таким образом, изменяя физико-технические характеристики огнеупоров, можно управлять их теплопроводностью. В настоящей статье представлены результаты исследований влияния методов формования и природы порообразующих добавок на теплопроводность огнеупорных легковесных материалов на основе каолиновых глин.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Современные экспериментальные методы определения теплопроводности делятся на две группы: проводимые в стационарном режиме и в нестационарном. Нестационарный режим обеспечивает приближенную оценку при оперативном контроле. Стационарный метод наиболее точен, измерения можно проводить в широком диапазоне температур — от 20 до 700 °С, но этот метод трудоемок. Метод измерения теплопроводности огнеупоров для промыш-

ленного оборудования регламентирован ГОСТ 12170–86 «Огнеупоры. Стационарный метод измерения теплопроводности». Для определения теплопроводности стационарным методом была отформована серия экспериментальных образцов разных составов (табл. 1), соответствующих по форме и размерам марке № 5 по ГОСТ 8691–2018.

Объектом исследований явились: 1 — обогащенные (с разным содержанием оксида алюминия и щелочей) каолины; 2 — сухарные глины; 3 — кварц-каолиновый концентрат; 4 — пластичные вторичные и углистые глины. Во всех экспериментах соотношение наполнителя и связующего в шихте составляло 60:40. Шамот на основе высокообогащенных каолинов использовали двух видов (шамот и шамот-1), различающихся содержанием оксида алюминия (36 и 39 мас. %) и щелочей (1,1 и 1,9 мас. %). При выборе исходного сырья учитывали нормативную документацию на сырьевые компоненты, а также технические требования к показателям огнеупорной легковесной керамики по ГОСТ 5040–2015. «Изделия огнеупорные теплоизоляционные».

Для снижения средней плотности разрабатываемых изделий шихту готовили с использованием пенообразователей и ряда выгорающих добавок (кокс, опилки, ППС), что позволило сопоставить особенности их влияния на теплоизоляционные свойства изделий. Для увеличения их механической прочности в качестве спекающей добавки использовали бентонит. Образцы получали полусухим прессованием и пластическим формованием (табл. 1). Спекаемость образцов разрабатываемых составов оценивали путем последовательного обжига в интервале 1250–1350 °С. Основные физико-механические характеристики образцов определяли согласно требованиям нормативной документации; акцент был сделан на сочетание теплоизоляционных и прочностных свойств образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по составам экспериментальных образцов, способам их формования и методам получения пористой структуры приведены в табл. 1.

Образцы с выгорающей добавкой кокса в количестве от 24 до 35 мас. %, были получены полусухим прессованием за счет варьирования давления прессования и массы засыпки в пресс-формы (см. табл. 1, серии 1–3). Из анализа полученных данных следует, что для полного выгорания кокса при обжиге образцов его оптимальное количество в массе засыпки составляет 30 мас. % независимо от вида используемого сырья. Использование наполнителя в виде сухарной глины и давления прессования 10 МПа позволяет получить образцы кажущейся плот-

Таблица 1. Исходный состав формовочных масс для получения образцов теплоизоляционных легко-весных изделий

| Серия<br>образца                             | Состав                             |                   |                   |                     | Влажность формо-<br>вочной массы, % |
|----------------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|
|                                              | наполнитель                        | связующее (глина) | спекающая добавка | поризующая добавка* |                                     |
| Образцы, полученные полусухим прессованием   |                                    |                   |                   |                     |                                     |
| 1                                            | Шамот                              | Вторичная         | –                 | Кокс (20–35 %)      | 11–14                               |
| 2                                            | »                                  | »                 | Бентонит (>6,5 %) | Кокс (30 %)         |                                     |
| 3                                            | Сухарная глина                     | Углистая          | –                 | Кокс (30 %)         |                                     |
| 4                                            | Шамот                              | Вторичная         | –                 | ППС (9 %)           |                                     |
| Образцы, полученные пластическим формованием |                                    |                   |                   |                     |                                     |
| 5                                            | »                                  | То же             | Бентонит (5 %)    | Опилки (18–23 %)    | 35                                  |
| 6                                            | »                                  | » »               | -                 | Пена (10–25 %)      | 45–50                               |
| 7                                            | Сухарная глина                     | Углистая          | -                 |                     |                                     |
| 8                                            | Кварц-<br>каолиновый<br>концентрат |                   |                   |                     |                                     |
| 9                                            | Шамот                              |                   |                   |                     |                                     |
| 10                                           | Шамот-I                            |                   |                   |                     |                                     |

\* В скобках указана концентрация поризующей добавки сверх 100 %.

\* В скобках указана концентрация поризующей добавки сверх 100 %.

ностью  $\rho_{\text{каж}}$  до 1000 кг/м<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  4–6 МПа (серия 3);  $\sigma_{\text{сж}}$  образцов шамотного легковесного огнеупора (серия 1) с  $\rho_{\text{каж}}$  до 1000 кг/м<sup>3</sup> составил 1,3 МПа (табл. 2).

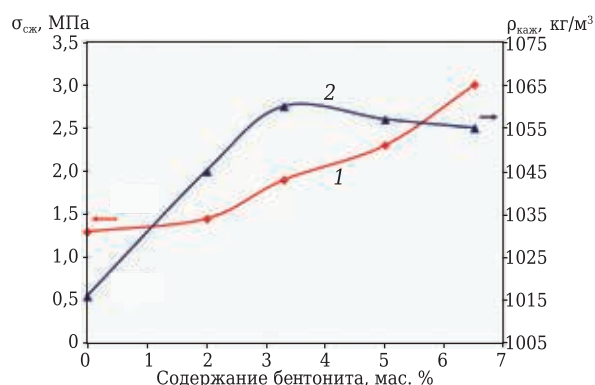


Рис. 1. Влияние содержания бентонита на спекаемость при 1300 °С образцов серии 2 (см. табл. 1), полученных полусухим прессованием под давлением 10 МПа

Для получения шамотных легковесных изделий, удовлетворяющих условиям стандарта по механической прочности, в состав формовочных масс вводили природные добавки спекающего и упрочняющего действия — бентонитовую глину (серия 2). Из масс на основе композиционных смесей с концентрацией бентонита до 6,5 % были сформованы образцы. Исследование влияния концентрации модифицирующей добавки показало, что увеличения  $\sigma_{\text{сж}}$  образцов до 2,5–3 МПа можно достичь при введении в шихту 5–6 мас. % бентонита (рис. 1). При этом  $\rho_{\text{каж}}$  образцов меняется незначительно (1015 кг/м<sup>3</sup>), линейная усадка  $\Delta l$  находится в пределах 2,1–3,5 %.

Из всех полученных образцов были выбраны те, в которых сочетались наименьшая плотность с удовлетворительной прочностью; была измерена их теплопроводность (см. табл. 2, серии 1–3). С применением полусухого прессования

Таблица 2. Характеристика образцов теплоизоляционных легковесных изделий, полученных при введении поризующих добавок разными методами

| Серия<br>образца<br>(см. табл. 1)              | Концентрация<br>поризующей<br>добавки, % | Температура<br>обжига, °С | $\Delta l_{\text{общ}}$ , % | $\lambda$ , Вт/(м·К),<br>при температуре, °С |       | $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа | $\rho_{\text{каж}}$ , кг/м <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-------|----------------------------|-----------------------------------------|
|                                                |                                          |                           |                             | 350                                          | 650   |                            |                                         |
| Образцы, полученные методом выгорающих добавок |                                          |                           |                             |                                              |       |                            |                                         |
| Выгорающая добавка — кокс                      |                                          |                           |                             |                                              |       |                            |                                         |
| 1                                              | 30                                       | 1300                      | 1,0–1,5                     | 0,410                                        | 0,496 | 1,3                        | 1016                                    |
| 2                                              | 30                                       | 1300                      | 2,1–2,6                     | 0,448                                        | 0,535 | 1,9                        | 1060                                    |
| 3                                              | 30                                       | 1300                      | 2,1–2,6                     | 0,436                                        | 0,518 | 3                          | 1050                                    |
|                                                | 30                                       | 1280                      | 3,5–4,3                     | 0,410                                        | 0,505 | 6                          | 1060                                    |
| Выгорающая добавка — ППС                       |                                          |                           |                             |                                              |       |                            |                                         |
| 4                                              | 9                                        | 1350                      | 2,5–3,0                     | 0,348                                        | 0,480 | 2,7                        | 800                                     |
| Выгорающая добавка — опилки                    |                                          |                           |                             |                                              |       |                            |                                         |
| 5                                              | 18                                       | 1300                      | 8,9                         | 0,443                                        | 0,524 | 4,3                        | 1000                                    |
| Образцы, полученные пенометодом                |                                          |                           |                             |                                              |       |                            |                                         |
| 6                                              | 14                                       | 1350                      | 8,5–10                      | 0,360                                        | 0,470 | 1,9                        | 910                                     |
| 7                                              | 15                                       | 1280                      | 13–14                       | 0,317                                        | 0,370 | 3,8                        | 830                                     |
| 8                                              | 10                                       | 1280                      | 15–16                       | 0,380                                        | 0,480 | 4,9                        | 900                                     |
| 9                                              | 14                                       | 1300                      | 9–10                        | 0,330                                        | 0,440 | 3,6                        | 860                                     |
| 10                                             | 16                                       | 1300                      | 14–15                       | 0,350                                        | 0,460 | 3,2                        | 920                                     |

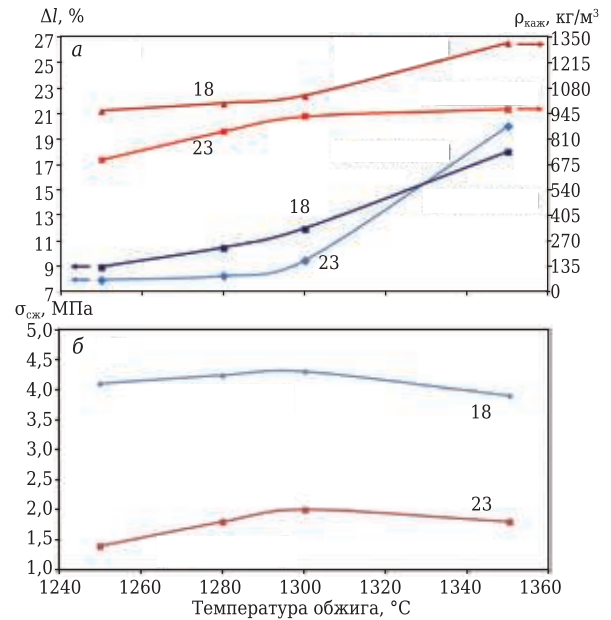
масс с ППС можно получить шамотные легко-весные образцы с  $\rho_{\text{каж}}$  800 кг/м<sup>3</sup> (серия 4).

Принимая во внимание, что формование без давления позволяет получить эффективные образцы легко-весных изделий с более низкой плотностью, были исследованы характеристики экспериментальных образцов, полученных пластическим формованием из мелкодисперсного шамота и вторичной пластичной каолиновой глины (см. табл. 1, серия 5). Для поризации в состав шихты вводили добавки в виде опилок (побочный продукт деревообрабатывающих производств) в количестве от 18 до 23 мас. %, а для регулирования прочности — 5 мас. % бентонитовой глины. Компоненты шихты дозировали, увлажняли до относительной влажности 35 % и обжигали при 1250–1350 °С. По результатам испытаний построены зависимости усадки образцов от количества опилок и температуры обжига (рис. 2, а). Видно, что усадочные процессы до 1300 °С не превышают 9 и 12 % у образцов с содержанием опилок 18 и 23 мас. %. Та же зависимость наблюдается и у плотности образцов, которая до 1300 °С изменяется мало и не превышает 1000 кг/м<sup>3</sup> (рис. 2, б). Процессы спекания сильно активизируются при превышении этой температуры, что отражается на увеличении  $\Delta l$  в 2 раза,  $\rho_{\text{каж}}$  до 1350 кг/м<sup>3</sup> и визуальной деформации образцов.

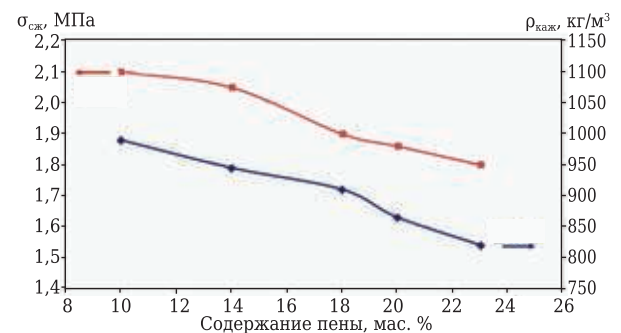
Измерение  $\sigma_{\text{сж}}$  образцов позволило установить, что в большей степени на его показатели влияет количество вводимых опилок (см. рис. 2, б). При введении 18 мас. % опилок  $\sigma_{\text{сж}}$  образцов достигает 4,3 МПа при 1300 °С; повышение количества опилок до 23 мас. % ведет к потере  $\sigma_{\text{сж}}$  в 2 раза. Таким образом, образец с оптимальным сочетанием свойств ( $\rho_{\text{каж}}$  1000 кг/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{\text{сж}}$  4,3 МПа,  $\Delta l$  7 %), полученный пластическим формованием из шихты с 18 мас. % опилок и обожженный при 1300 °С, был отобран для исследования теплопроводности (см. табл. 2, серия 5).

Получены образцы с использованием пено-технологии на основе огнеупорного шамота и вторичной пластичной каолиновой глины (см. табл. 1, серия 6). Количество пены изменяли от 10 до 25 мас. %. Принимая во внимание, что сырье, используемое в этом эксперименте, обладает наибольшей огнеупорностью, температура обжига всех образцов составляла 1350 °С. Установлено, что с увеличением содержания пены равномерно снижаются их  $\rho_{\text{каж}}$  от 990 до 820 кг/м<sup>3</sup> и  $\sigma_{\text{сж}}$  от 2,1 до 1,8 МПа (рис. 3). В большей степени количество пены влияет на усадочные процессы. Если при содержании пены 18 мас. %  $\Delta l$  составляет 8,5 %, то при содержании пены 23 мас. % при тех же условиях обжига  $\Delta l$  увеличивается почти в 2 раза и составляет 15 %.

Далее измеряли теплопроводность образцов с  $\rho_{\text{каж}}$  900–950 кг/м<sup>3</sup>, полученных на основе шамота с введением 14–18 мас. % пены (см. табл. 2, серия 6).

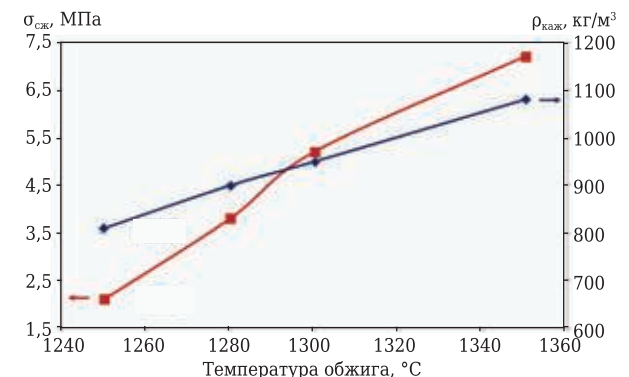


**Рис. 2.** Кривые спекания образцов серии 5 (см. табл. 1), полученных пластическим формованием с выгорающей добавкой в виде опилок; цифры на кривых — количество добавки, мас. %



**Рис. 3.** Влияние содержания пены на спекаемость при 1350 °С образцов серии 6 (см. табл. 1), полученных пластическим формованием

Влияние температуры обжига на свойства образцов на основе сахарной глины с 15 мас. % пены показано на рис. 4. Ниже 1280 °С образцы обладают оптимальным сочетанием свойств:  $\rho_{\text{каж}}$  800–900 кг/м<sup>3</sup> и  $\sigma_{\text{сж}}$  3,8 МПа. Дальнейшее по-

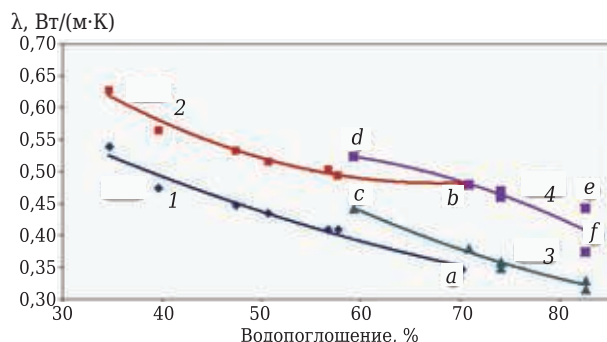


**Рис. 4.** Кривые спекания образцов серии 7 (см. табл. 1), полученных пенометодом при введении 15 мас. % пены

вышение температуры обжига приводит к увеличению плотности образцов.

Исследовали спекаемость пенолегковесных образцов с заменой сахарной глины на кварц-каолиновый концентрат, шамот и шамот-I (см. табл. 1, серии 8–10) со связующим на основе углистой глины. На образцах оптимальных составов, сочетающих наименьшую плотность с удовлетворительной прочностью, измерена теплопроводность (см. табл. 2).

Зависимость изменения теплопроводности  $\lambda$  от водопоглощения образцов легковесных изделий показана на рис. 5. В целом  $\lambda$  образцов всех серий снижается при повышении водопоглощения. В то же время сопоставительный анализ данных показал, что теплопроводность образцов из различного сырья при одинаковом водопоглощении различается. Так, при водопоглощении 83 % теплопроводность пенообразцов на основе шамота (точка *e*) и сахарной глины (точка *f*) составляет 0,44 и 0,37 Вт/(м·К) соответственно. Это может быть связано с различием в фазовом и химическом составах образцов: сахарная глина, как более легкоплавкая, содержит больше аморфной фазы. Выявлено, что технология формования с выгорающей добавкой в



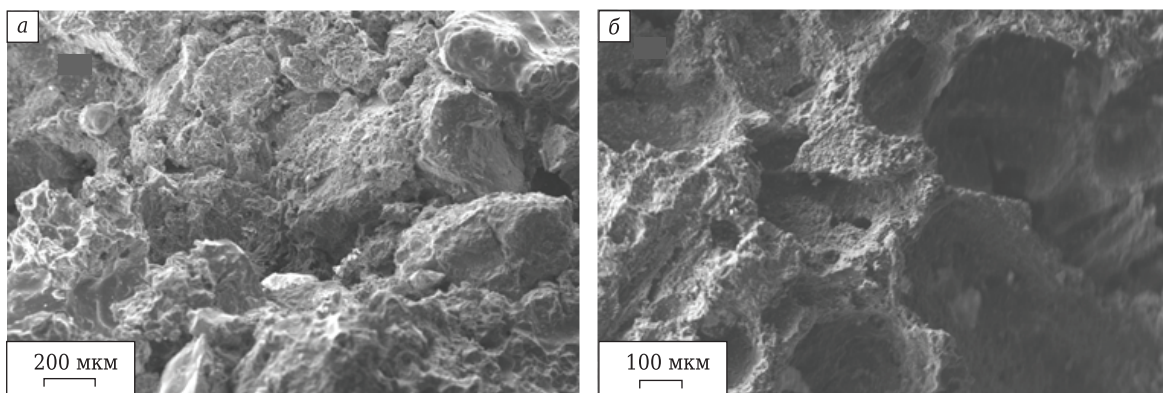
**Рис. 5.** Зависимость  $\lambda$  образцов легковесных изделий, полученных разными методами, от их водопоглощения  $B$ : 1, 2 — полусухое прессование с коксом (точки *a*, *b* — с ППС); 3, 4 — пластическое формование пенометодом (точки *c*, *d* — с опилками; точки *e*, *f* — образцы на основе шамота и сахарной глины соответственно); 1, 3 — при 350 °С; 2, 4 — при 650 °С

виде опилок (точки *c*, *d*) ухудшает теплопроводность образца по сравнению с выгорающей добавкой кокса: при одинаковом водопоглощении заметно увеличение теплопроводности, измеренной при 650 °С, от 0,505 до 0,524 Вт/(м·К).

Зависимость теплопроводности от температуры однозначна для алюмосиликатного сырья любой огнеупорности: теплопроводность растет с повышением температуры от 350 до 650 °С. Выявлена разница в нарастании теплопроводности при повышении температуры от 350 до 650 °С образцов, полученных формованием изделий с выгорающей добавкой ППС (точки *a*, *b*) и пенометодом. При практически одинаковом водопоглощении (70 и 70,8 %)  $\lambda$  пенообразца изменяется в меньшей степени, чем у образцов с ППС (23,5 и 27,5 % соответственно). Это может быть связано с различием пористой микроструктуры по размеру пор. Гранулы ППС (1–1,5 мм) формируют при выгорании более крупные поры, чем пена.

На рис. 6 показана поверхность сколов спеченных легковесных образцов, полученных разными методами. В структуре образца ( $B = 57$  %,  $\lambda = 0,496$  Вт/(м·К)) с выгорающей добавкой кокса большую часть объема занимают локальные зерна размерами 200–300 мкм, окруженные вытянутыми сообщающимися порами (см. рис. 6, *a*). В образце с пеноструктурой ( $B = 83$  %,  $\lambda = 0,317$  Вт/(м·К)), наоборот, большую часть занимают отдельные поры правильной округлой формы размерами 100–300 мкм, окруженные мелкодисперсными агломератами твердой фазы шамота (см. рис. 6, *b*). Крупные поры распределены равномерно, и в их глубине видны более мелкие поры, образованные усадочными процессами глины при термическом воздействии.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что в целом огнеупорные материалы характеризуются теплопроводностью, которая соответствует ГОСТ 5040–2015 «Изделия огнеупорные и высокоогнеупорные легковесные теплоизоляционные». Но не все изделия имеют достаточную прочность: образцы на основе шамота и вторичной глины при удовлетвори-



**Рис. 6.** Микроструктура спеченных пористых образцов, сформованных полусухим прессованием с выгорающей добавкой кокса (*a*) и пенометодом (*b*)

тельной теплопроводности обладают низкой прочностью (см. табл. 2, серии 1 и 6). Введение в связующее 5–6 % бентонита компенсирует потерю прочности при выгорании кокса и позволяет получить изделия, обладающие  $\sigma_{сж}$  3 МПа, с сохранением низкой плотности и, как следствие, необходимой теплопроводности (серия 3). Пористая структура образцов, полученных методом выгорающих добавок в виде опилок, несколько ухудшает их теплопроводность (серия 5), несмотря на снижение плотности до 1000 кг/м<sup>3</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что плотность огнеупоров теплотехнического назначения является главной и определяющей характеристикой. Установлено, что наряду с кажущейся плотностью и водопоглощением на их теплопроводность существенно

влияют метод получения и состав формовочных масс.

По результатам проведенных комплексных исследований пенометодом получены изделия кажущейся плотностью до 800–900 кг/м<sup>3</sup> с теплопроводностью 0,37–0,48 Вт/(м·К) при 650 °С, что соответствует требованиям, предъявляемым к шамотным легковесным материалам такого класса. Наилучшими показателями теплофизических свойств обладают пеноматериалы на основе составов, включающих наполнитель и связующее в виде сухарной и углистой глины.

В результате проведенных исследований получен также массив данных по теплопроводности легковесных материалов на основе алюмосиликатного сырья при повышенных температурах. Диапазон теплопроводности исследуемых материалов, определенный стационарным методом при 350 и 650 °С, составляет 0,317–0,567 Вт/(м·К).

## Библиографический список

1. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю. П. Горлов. — М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.
2. Guzman, Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (review) / Y. Guzman // Glass Ceram. — 2003. — Vol. 60. — P. 280–283.
3. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов : справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.] ; под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.
4. Строительные материалы : уч. для вузов ; под ред. В. Г. Миккульского. — М. : АСВ, 2000. — 536 с.
5. Дятлова, Е. М. Теплоизоляционные керамические материалы на основе огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, Р. Ю. Попов, Е. О. Богдан // Огнеупоры и техническая керамика. — 2018. — № 6. — С. 3–8.
6. Meiting, Li. Effect of blowing-agent addition on the structure and properties of magnesia porous material / Li Meiting, Luo Xudong, Zhang Guodong [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 7. — P. 60–64. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0054-7>.

Мейтин, Л. Влияние добавки вспенивающего вещества на структуру и свойства пористого магнезиального материала / Л. Мейтин, Л. Сюйдун, Ч. Гуа-

дун [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 48–53. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-1-48-53>.

7. Manylov, M. S. Thermophysical properties of carbon-carbon materials based on graphite foam / M. S. Manylov, S. V. Filimonov, O. N. Shornikova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 113–116. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0064-5>.

Манылов, М. С. Теплофизические свойства углерод-углеродных материалов на основе пенографита / М. С. Манылов, С. В. Филимонов, О. Н. Шорникова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 50–53. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-2-50-53>.

8. Соков, В. Н. Теория и практика создания композиционной шамотной термостойкой теплоизоляции / В. Н. Соков, В. В. Соков, А. Э. Бегляров // Интернет-вестник ВолГАСУ. Сер. Политематическая. — 2011. — Вып. 1 (15). [www.vestnik.vgasu.ru](http://www.vestnik.vgasu.ru).

9. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров ; под ред. И. Д. Кашеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 663 с. ■

Получено 11.02.21

© Э. М. Уразаева, М. Х. Руми, Ш. Р. Нурматов,  
Ш. К. Ирматова, Ш. А. Файзиев,  
Э. П. Мансурова, М. А. Зуфаров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Ceramitec 2021**  
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.  
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)

А. В. Болоцкая<sup>1</sup> (✉), к. т. н. М. В. Михеев<sup>1</sup>, д. т. н. П. М. Бажин<sup>1</sup>,  
д. ф.-м. н. А. М. Столин<sup>1</sup>, к. т. н. Ю. В. Титова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук» (ИСМАН), г. Черноголовка Московской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.3:620.22-419.8]:[678.027.39:536.46

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ КОМПАКТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–B, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Методом СВС-экструзии получены компактные керамические материалы на основе системы Ti–B, модифицированные 5 мас. % наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Представлены результаты исследований структуры, фазового состава и физико-механических характеристик полученных материалов. Показано, что добавка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> способствует образованию новых фаз, в частности диборида и нитрида титана в конечном продукте. Установлено, что введение модифицирующих наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в исходную шихту приводит к повышению твердости и микротвердости на 15–20 %, а также к повышению трещиностойкости в 1,5 раза в сравнении с немодифицированными образцами.

**Ключевые слова:** компактные керамические материалы, модифицирование, наноразмерные частицы, СВС-экструзия, СВС-Аз.

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день для современной промышленности большой интерес представляют конструкционные и функциональные материалы, обладающие уникальными свойствами. Материалы на основе сплавов титана хорошо зарекомендовали себя в ракетостроении, авиационной технике и машиностроении, благодаря их высокой прочности, коррозионной стойкости и способности работать в агрессивных средах [1–4]. Однако такие материалы обладают невысокой износостойкостью, поэтому все чаще для повышения износостойкости такие сплавы легируют бориды титана [5–7].

Бориды титана являются сверхтвердыми, тугоплавкими, жаропрочными материалами и обладают при этом низким ТКЛР. Бориды титана могут использоваться в качестве конструкционных материалов либо в качестве износостойкой составляющей электродных керамических

материалов с добавкой металлической связки для снижения хрупкости соединения [8, 9]. Материал связки должен обладать ТКЛР, близким к ТКЛР износостойкой составляющей материала, и хорошей химической устойчивостью. Применение таких электродных материалов для создания защитных покрытий может привести к улучшению эксплуатационных характеристик деталей, работающих в агрессивных средах. Одним из методов нанесения таких покрытий является метод электроискрового легирования [10–12].

Методом СВС-экструзии можно получать компактные керамические материалы на основе боридов титана, обладающие минимальной пористостью [13, 14]. Суть метода заключается в сочетании процесса горения и высокотемпературного деформирования материала, за счет чего материал претерпевает значительные структурные изменения. Ранее [15] были исследованы закономерности фазообразования материалов на основе боридов титана в ходе СВС-процесса и влияние добавки наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на фазовый состав и структуру синтезируемых материалов. Было установлено, что введение наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к образованию фазы TiN, которая является центром кристаллизации кубического TiB.



А. В. Болоцкая  
E-mail: abolotskaia@mail.ru

Цель данной работы — получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B с избыточным содержанием Ti, модифицированных 5 мас. % наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также изучение структуры и свойств полученных материалов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили порошковые стехиометрические смеси. Составы и исходные характеристики исходных компонентов приведены в табл. 1. Наноразмерные частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, используемые в качестве модификаторов, были получены по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) [16–18].

Исходные порошковые компоненты, предварительно высушенные в сушильном шкафу при 80 °С, взвешивали согласно рассчитанным составам на электронных весах CASMWP-300 и помещали в барабан шаровой мельницы. Соотношение массы шихты и массы мелющих шаров 1:3,5. Шихту перемешивали в течение 4 ч при частоте вращения барабана 0,56 об/с. Для удаления излишней влаги шихту после перемешивания просеивали и помещали в сушильный шкаф на 12 ч.

Исследовали характеристики горения (температуру и скорость) выбранных составов для прогнозирования поведения материала в процессе СВС-экструзии. Эксперименты выполняли на установке, моделирующей реальные условия синтеза протекающей в пресс-форме СВС-экструзии. В предварительно спрессованных образцах устанавливали вольфрам-рениевые термопары (BP5-BP20 диаметром 200 мкм), после чего вольфрамовой спиралью инициировали горение с неизолированного верхнего торца шихтовой заготовки, фронт горения, который, передвигаясь к противоположному торцу заготовки, проходил через термопары. Термопары подключали к 16-канальному АЦП LTR-U1, сигнал с которого обрабатывали на компьютере в режиме реального времени.

Для проведения СВС-экструзии из полученной шихты прессовали цилиндрические заготовки. Прессование проводили в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе с задаваемой величиной нагрузки. Давление предварительного прессования выбирали из соображений получения относительной плотности заготовок 0,6 от плотности компакта. Полученные заготовки диаметром 25 мм заворачивали в асбестовую теплоизолирующую ткань толщиной 2 мм таким образом, чтобы торцы заготовки оставались незаизолированными. Готовые заготовки до проведения СВС-экструзии помещали в сушильный шкаф.

Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов

| Компонент                      | Содержание компонента, мас. % | Марка порошка | Содержание основного вещества, мас. %, не менее | Размер частиц основной фракции, мкм |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ti                             | 83–87                         | ПТОМ-1        | 98,8                                            | 45                                  |
| B                              | 12–13                         | Б-99А         | 99,5                                            | 20                                  |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | <5                            | СВС-Аз        | 97,0                                            | 0,08–0,12                           |

Образцы исследовали с помощью оборудования Распределительного центра коллективного пользования ИСМАН: фазовый состав образцов определяли на рентгенофазовом дифрактометре ДРОН-3М, микроструктуру поперечных шлифов — на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP, Carl Zeiss. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 9450–76 при нагрузке 100 г, твердость по Роквеллу — по ГОСТ 9013–59 (ИСО 6508–86) на твердомере ТН500-01, твердость по Виккерсу — по ГОСТ 2999–75 на твердомере ТН500-01 при нагрузке 10 кгс в течение 30 с. Трещиностойкость  $K_{Ic}$  определяли по формуле

$$K_{Ic} = 0,048 \left( \frac{l}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{HV}{E\Phi} \right)^{\frac{2}{5}} \left( \frac{HV \cdot a^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \right),$$

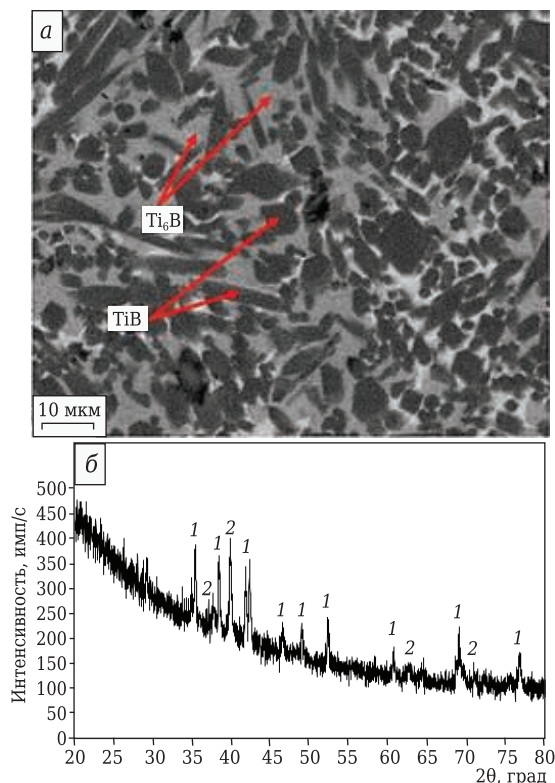
где  $l$  — длина трещин, мкм;  $a$  — длина полудиagonalи отпечатка, мкм;  $HV$  — твердость, ГПа;  $E$  — модуль упругости, ГПа;  $\Phi$  — фактор ограничения,  $\Phi = 3$  (const).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [15] были проведены исследования характеристик горения состава без добавки наноразмерных частиц и с добавкой 5 мас. % наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Установлено, что добавка 5 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> не влияет на скорость горения (для обоих составов она составляла 12 мм/с), однако температура горения при этом повышается от 1800 до 1950 °С. Это увеличивает температурно-временной интервал, при котором синтезированный материал обладает способностью к экструдированию.

В ходе проведения экспериментов по СВС-экструзии в результате отработки и оптимизации технологических параметров были получены компактные керамические материалы без добавки и с добавкой наноразмерных частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для образцов без добавки максимальная длина электродов составляла 200 мм, с добавкой 5 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 180 мм.

На рис. 1 показаны результаты СЭМ поперечного сечения шлифа, а также результаты рентгенофазового анализа (РФА) компактных керамических материалов на основе системы Ti–B. Видно, что характерная структура материалов без добавки представляет собой виске-



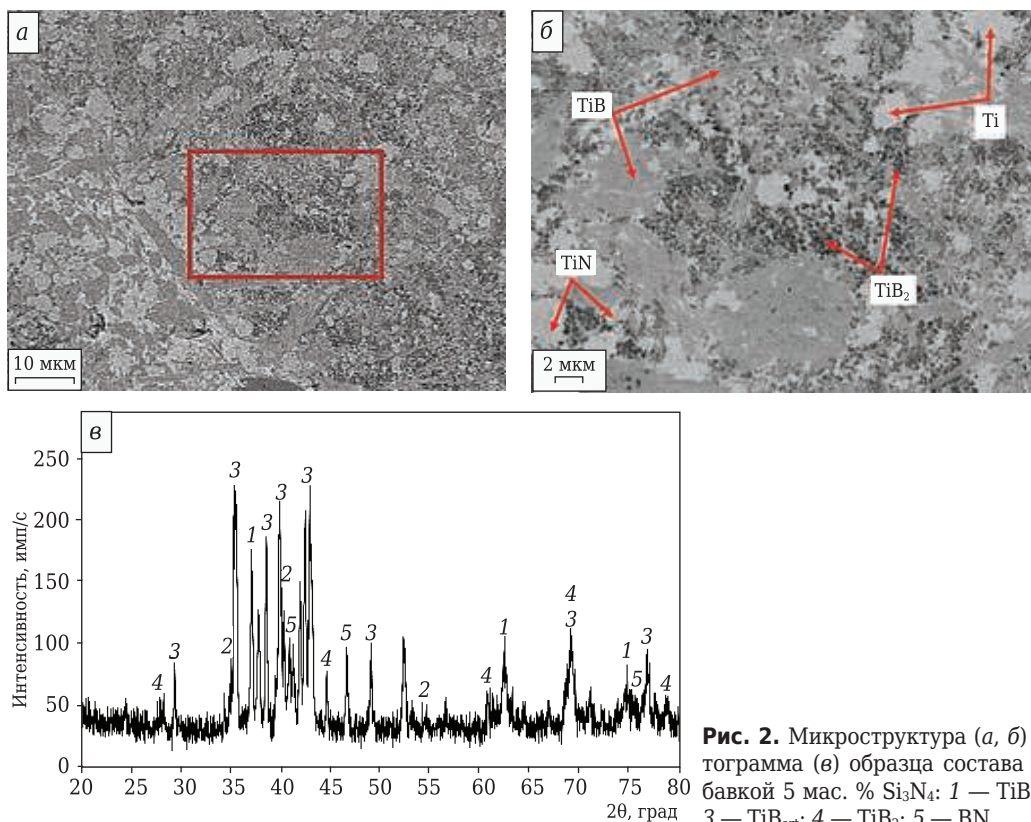
**Рис. 1.** СЭМ-микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца на основе системы Ti–B без добавки наноразмерных частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 1 — TiB; 2 —  $\text{Ti}_6\text{B}$

ры моноборида титана (темно-серые области), расположенные в титановой матрице (см. рис. 1, а). Результаты РФА (см. рис. 1, б) показывают

наличие основной фазы TiB, расположенной в Ti-матрице, в которой растворено небольшое количество бора.

На рис. 2, а, б показаны результаты СЭМ поперечного сечения шлифа и результаты РФА компактных керамических материалов состава Ti–B с добавкой 5 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Видно, что структура материалов сильно изменилась относительно немодифицированных материалов. Результаты РФА (см. рис. 2, в) показывают присутствие четырех фаз: основной фазы TiB (в виде двух модификаций — орторомбической и кубической),  $\text{TiB}_2$  и небольших включений BN; все фазы расположены в твердом растворе B в Ti. Однако, опираясь на результаты СЭМ и химического анализа, можно сделать вывод, что в образце еще присутствует пятая фаза TiN. Поскольку пики TiN и TiB имеют близкий параметр ячейки, то на дифракционном поле они накладываются друг на друга, что подтверждается результатами ранее проведенных исследований [15].

В табл. 2 приведены результаты измерения характеристик материалов состава Ti–B. Видно, что в материале с добавкой 5 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  твердость и микротвердость выше, чем у немодифицированных материалов, в среднем на 15–20 %. Это можно объяснить, опираясь на результаты анализа структуры и фазового состава полученных материалов. При введении в материал наноразмерных частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  происходит образование новых, более твердых фаз, таких как нитрид титана и диборид титана.



**Рис. 2.** Микроструктура (а, б) и дифрактограмма (в) образца состава Ti–B с добавкой 5 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 1 —  $\text{TiB}_{\text{cub}}$ ; 2 — Ti; 3 —  $\text{TiB}_{\text{ort}}$ ; 4 —  $\text{TiB}_2$ ; 5 — BN

Таблица 2. Результаты измерения физико-механических характеристик материалов состава Ti–B

| Состав материала                                      | Микротвердость,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Твердость                    |                 | Трещиностойкость $K_{Ic}$ ,<br>МПа·м <sup>1/2</sup> |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|
|                                                       |                                       | по Виккерсу HV<br>10/30, МПа | по Роквеллу HRC |                                                     |
| Ti–B:                                                 |                                       |                              |                 |                                                     |
| без добавки                                           | 760–1504                              | 907                          | 67              | 3,36                                                |
| с добавкой<br>5 мас. % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 1064–1682                             | 1097                         | 75              | 5,67                                                |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены компактные керамические материалы на основе системы Ti–B без добавки и с добавкой 5 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (размер частиц 80–120 нм). Установлено, что модифицирование наноразмерными частицами нитрида кремния системы Ti–B приводит к повышению твердости и микротвердости материалов на 15–20 %, повышению трещиностойкости более чем в 1,5 раза по сравнению с материалами без

добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Это связано с образованием новых, более твердых фаз в модифицированных образцах. Материал без добавки представлял собой композицию из зерен борида титана в титановой матрице. При введении в материал добавки наноразмерного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образуются диборид титана, нитрид титана, небольшие включения нитрида бора, а борид титана представлен в двух модификациях — орторомбической и кубической.

## Библиографический список

1. Дуюнова, В. А. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники / В. А. Дуюнова, А. А. Леонов, С. В. Молодцов // Труды ВИАМ. — 2020. — № 2 (86). — С. 22–30.
2. Shi, Y. Development status and prospect of aviation materials in China / Y. Shi // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2021. — Vol. 632, № 5. — P. 052038–052046.
3. Антупов, В. В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники / В. В. Антупов // Авиационные материалы и технологии. — 2017. — № 5. — С. 186–194.
4. Афонькин, М. Г. Производство заготовок в машиностроении : уч. пособие / М. Г. Афонькин, В. Б. Звягин ; 2-е изд., доп. и перераб. — СПб. : Политехника, 2011. — 380 с.
5. Otte, J. A. Ultrahigh aspect ratio TiB nanowisker-reinforced titanium matrix composites as lightweight and low-cost replacements for superalloys / J. A. Otte, Zou, J. Y. Huang, M. S. Dargusch // ACS Applied Nano Materials. — 2020. — Vol. 3, № 8. — P. 8208–8214.
6. Hu, Y. Laser engineered net shaping of quasi-continuous network microstructural TiB reinforced titanium matrix bulk composites: microstructure and wear performance / Y. Hu, F. Ning, H. Wang [et al.] // Optics & Laser Technology. — 2018. — Vol. 99. — P. 174–183.
7. Wang, X. Roles of reinforcements in twin nucleation and nano-α precipitation in the hybrid TiB/TiC-reinforced titanium matrix composites during high-temperature fatigue / X. Wang, S. Li, Y. Han [et al.] // Scripta Mater. — 2021. — Vol. 196. — P. 113758–113763.
8. Zharebtsov, S. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti-based metal-matrix composites during hot deformation / S. Zharebtsov, M. Ozerov, M. Klimova [et al.] // MATEC Web of Conferences. EDP Sciences. — 2020. — Vol. 321. — P. 12016–12020.
9. Sun, K. Study on microstructure and properties of TiB<sub>w</sub>/Ti–V–Al light weight high temperature shape memory composite / K. Sun, X. Yi, B. Sun [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 851. — P. 156837–156845.
10. Корешков, А. В. Нанесение антифрикционных и износостойких многокомпонентных покрытий на титановые сплавы электроискровым легированием / А. В. Корешков, Л. В. Денисов, А. Г. Бойцов // Современные материалы, техника и технологии. — 2018. — № 6 (21). — С. 99–106.

11. Иванов, В. И. Использование современных ресурсосберегающих методов при изготовлении и ремонте деталей на примере электроискрового легирования (ЭИЛ) / В. И. Иванов, В. А. Денисов, Д. А. Игнатъев // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 8–20.
12. Кудряшова, Е. Ю. Наноструктурирование поверхностного слоя методом электроискрового легирования / Е. Ю. Кудряшова, И. А. Шемберев, Р. Н. Задорожний // Технический сервис машин. — 2020. — № 1. — С. 113–121.
13. Bolotskaya, A. V. Preparation by SHS-extrusion method of compact ceramic electrode materials based on Ti–B–Fe system modified with nanosized AlN particles / A. V. Bolotskaya, M. V. Mikheev // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — С. 336–340.
14. Болотская, А. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицам AlN / А. В. Болотская, М. В. Михеев // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 51–55.
15. Bolotskaia, A. V. The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti–B–Fe system obtained by SHS-extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Letters on Materials. — 2020. — Vol. 10, № 1. — С. 43–47.
16. Kovalev, D. Y. Phase formation in the SHS of a Ti–B mixture with the addition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / D. Y. Kovalev, A. S. Konstantinov, S. V. Konovalikhin [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2020. — Vol. 56, № 6. — С. 648–654.
17. Тутова, Ю. В. Получение керамических нанопорошковых композиций по азидной технологии СВС / Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан, Г. С. Белова [и др.] // Металлургия машиностроения. — 2019. — № 6. — С. 41–44.
18. Тутова, Ю. В. Получение нанопорошковой композиции TiN–SiC при горении смеси «xSi + 6NaN<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> + xC + Ti» в режиме СВС / Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан // Новые вызовы в новой науке : сб. статей. — 2020. — С. 92–96.
19. Белова Г. С. Получение нановолокон нитрида кремния по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Г. С. Белова, Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан, Е. А. Амосов // Вестник Самар. гос. техн. ун-та. Серия «Технические науки». — 2016. — № 3 (51). — С. 109–116. ■

Получено 11.04.21

© А. В. Болотская, М. В. Михеев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ю. В. Тутова, 2021 г.

К. ф.-м. н. **Е. Г. Пашук**<sup>1</sup>, к. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова**<sup>2</sup> (✉), **Ш. А. Халилов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем геотермии и возобновляемой энергии  
объединенного Института высоких температур РАН,  
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия*

<sup>2</sup> *Дагестанский государственный университет, Махачкала,  
Республика Дагестан, Россия*

УДК 666.3:546.28'171].017:534.2

## РЕЗОНАНСНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ SiC–AlN

Обсуждается возможность применения резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS) как источника информации для физики и технологии получения карбидкремниевой керамики на примере образцов состава SiC–25 % AlN, полученных методом искрового плазменного спекания. Показана возможность получения полного набора модулей упругости (*ЕМ*) образцов с погрешностью менее 1 %. При этом требования к качеству поверхности существенно снижены. Выявленная функциональная связь *ЕМ* с пористостью позволяет разработать неразрушающий метод контроля пористости и вычислить модуль упругости при нулевой пористости (т. е. модуль упругости матрицы керамики *ЕМ0*). Сравнение *ЕМ0* образцов, полученных при разных параметрах технологического процесса, позволяет определить их оптимальные значения.

**Ключевые слова:** резонансная ультразвуковая спектроскопия (RUS), SiC–AlN-керамика, модули упругости (*ЕМ*), искровое плазменное спекание.

### ВВЕДЕНИЕ

**М**одули упругости (*ЕМ*) — структурно-чувствительные параметры материала, входящие в число его служебных свойств. *ЕМ* керамических материалов зависят от размеров и свойств зерен и межзеренных границ, наличия микротрещин и пористости [1]. В свою очередь, влияние пористости зависит не только от ее значения, но и от формы пор, их распределения по размерам, слияния пор в кластеры [1–4]. Измерение *ЕМ* образцов, получаемых на стадии освоения метода их изготовления, позволяет определить оптимальные параметры технологического процесса.

Наибольшее распространение получили следующие методы измерения *ЕМ* керамических материалов: статической деформации (изгиб, кручение) [5, 6], импульсные ультразвуковые [7, 8], резонансные низкочастотные [8–10]. При применении этих методов к исследуемым образцам предъявляются особые требования. Стандарт [9] рекомендует использовать образцы в виде прямоугольных параллелепипедов раз-

мерами 75×15×3 мм или цилиндрической формы длиной 125 и диаметром 6 мм. Однако не все технологии получения керамики на базе карбида кремния позволяют получать такие образцы на стадии наладки технологического процесса. При реализации импульсных ультразвуковых методов возникают проблемы с обеспечением акустического контакта, которые возрастают при уменьшении размеров образцов и наличии открытой пористости. Известно [7], что время прохождения ультразвуковым импульсом тонкого контактного слоя значительно больше отношения его толщины к скорости ультразвука. Исследования авторов настоящей статьи показали, что при неровности и шероховатости поверхности эталонного образца электрокерамики (*Ra* ~ 2 мкм) неопределенность времени прохождения слоя контактной жидкости превышает 5 нс. Отсюда следует, что образцы карбидкремниевой керамики при скорости ультразвука *Cl* ~ 9 км/с даже с таким высоким качеством поверхности для достижения погрешности измерения модуля продольной упругости *C11* ~ 1 % должны иметь толщину более 10 мм. В процессе наладки технологии получения керамики методом искрового плазменного спекания получают образцы толщиной 1,5–3 мм.

В этой связи актуально применение метода резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS), хорошо зарекомендовавшего себя как метод измерения *ЕМ* небольших образцов, имею-



Г. Д. Кардашова  
E-mail: gulya-ka11@yandex.ru

щих форму шар, параллелепипеда или цилиндра. В отличие от традиционных резонансных методов [8–10] методом *RUS* определяют *ЕМ* не на одной фундаментальной резонансной частоте, а путем математической обработки спектра отклика образца, содержащего десятки резонансных частот. Особенно заметно преимущество *RUS* проявляется при определении *ЕМ* небольших образцов карбидкремниевой керамики с высокой скоростью ультразвука. Важно, что в спектре отклика содержатся моды колебаний, при которых деформации подвергаются разные участки образца, поэтому в нем имеется информация об однородности и анизотропии свойств. Требования к качеству поверхности образцов при применении *RUS* существенно ниже, чем при применении импульсных ультразвуковых методов. Наличие открытой пористости не имеет значения.

Цель настоящего исследования — изучить возможности метода *RUS* для измерения всех модулей упругости небольших образцов (диаметром ~ 10 и толщиной 1,5–3 мм) карбидкремниевой керамики, получаемых методом искрового плазменного спекания, с минимальной механической обработкой после спекания.

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения модулей упругости *C11* и *C44* (*ЕМ*) образцов проводили при комнатной температуре методом *RUS* на модернизированной установке, описанной в публикациях [11, 12]. Модернизации подвергли излучающий и приемный ультразвуковые преобразователи, поскольку карбидкремниевая керамика обладает высокой твердостью и абразивными свойствами. Были изготовлены широкополосные ультразвуковые преобразователи в виде «сэндвича» из диска пьезокерамики ПКР-1 размерами 3×0,2 мм и диска из рекристаллизованного карбида кремния размерами 3×2 мм, поверхности которых приводились в сухой контакт с образцом. Контролируемая сила прижима преобразователей к образцу 0,02 Н. Неравномерность собственной амплитудно-частотной характеристики спектрометра в диапазоне частот 80–950 кГц не превышала 6 дБ. В этом диапазоне удавалось зарегистрировать и идентифицировать 15–30 резонансных частот, погрешность определения которых не превышала 0,1 %.

*ЕМ* находили сведением измеренного спектра откликов {*fex*} образца на гармоническое воздействие к спектру собственных частот образца {*ft*}, рассчитанному по измеренным значениям диаметра, толщины и массы, и начальному значению упругих модулей методом Релея – Риза путем вариации значений *ЕМ* [13–16]. Для этого использовали компьютерную программу [15]. Начальные значения *ЕМ* опреде-

ляли по алгоритму [17]. Достоверность получаемых результатов проверяли путем сравнения измеренных значений *ЕМ* и *ЕМ* метрологически аттестованного образца во ВНИИФТРИ (НПО «Дальстандарт» №1-134/90); различие не превышало 0,3 %.

Требования к качеству поверхности образцов оценивали, исходя из влияния их размеров на резонансные частоты и допустимой погрешности измерения резонансных частот (*of*). При решении прямой задачи *RUS* методом Релея – Риза [14–16] путем вариации размеров образца (толщиной *h* и диаметром *D*) находили частные производные *df/dh* и *df/dD*. Допустимые неплоскостность торцов ( $\delta h$ ) и некруглость ( $\delta D$ ) определяли по формулам  $\delta h = of/(df/dh)$  и  $\delta D = of/(df/dD)$ . Для образцов с *h* ~ 1,7 мм и *D* ~ 12 мм и допустимой погрешности, равной приборной погрешности 0,1 % (*of* ~ 500 Гц), получили  $\delta h$  ~ 6 мкм и  $\delta D$  ~ 12 мкм. Таким образом, требования к качеству поверхности образцов существенно ниже, чем при измерении импульсным ультразвуковым методом.

У исследуемых образцов среднеквадратичная погрешность сведения спектров {*fex*} и {*ft*} составила 0,2–1 %. Погрешность измерения *ЕМ*, определенная по общепринятой методике [18] из известных погрешностей частных измерений (погрешностей сведения спектров, измерения размеров образцов и их плотности), составила 0,8–2,5 % для *C11* и 0,5–1,5 % для *C44*. Погрешность можно снизить в 2 раза, если некруглость образца будет меньше 0,2 % его диаметра.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных значений *C11* и *C44* (*C44* равен модулю сдвига *G*) по известным формулам теории упругости [19] вычисляли модуль *C12*, модуль Юнга *E*, объемный модуль упругости *B*, коэффициент Пуассона  $\mu$  и скорость распространения продольной (*Cl*) и поперечной (*Ct*) ультразвуковой волны. В табл. 1 приведены результаты измерения *ЕМ* пяти образцов керамики состава SiC – 25 % AlN, полученных методом искрового плазменного спекания [20]. Композиты SiC–AlN были изготовлены из порошковых смесей SiC и AlN при температуре спекания 1800 °С под давлением 50 МПа в вакууме; длительность спекания при рабочей температуре 3, 6, 9, 12 и 15 мин. Пористость *P* образцов определяли по известной формуле  $P = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}}) \cdot 100$  %, кажущуюся плотность  $\rho_{\text{каж}}$  — методом гидростатического взвешивания [21], истинную плотность  $\rho_{\text{ист}}$  — газовым пикнометром AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp.).

Для более глубокого понимания физических процессов, происходящих при получении керамики, желательно определить *ЕМ* беспористого материала, т. е. модуль упругости

Таблица 1. Упругие параметры керамического материала SiC–25 % AlN

| Образец          | $\rho_{ист}$ , кг/м <sup>3</sup> | $\rho_{каж}$ , кг/м <sup>3</sup> | $P$ , % | $C_{11}$ , ГПа | $C_{44}$ , ГПа | $C_{12}$ , ГПа | $Cl$ , м/с | $Ct$ , м/с | $E$ , ГПа | $\mu$ | $B$ , ГПа |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|-----------|-------|-----------|
| 0.3.8            | 3185,0                           | 2690                             | 15,5    | 238,4          | 91,0           | 56,4           | 9574       | 5915       | 216,8     | 0,191 | 117,1     |
| 0.6.8            | 3119,4                           | 2710                             | 13,1    | 250,9          | 98,7           | 53,5           | 9611       | 6028       | 232,1     | 0,176 | 119,3     |
| 0.9.8            | 3019,8                           | 2868                             | 5,0     | 340,5          | 129,8          | 80,8           | 10858      | 6705       | 309,5     | 0,192 | 167,4     |
| 0.12.8           | 2999,6                           | 2961                             | 1,3     | 370,9          | 141,3          | 88,3           | 11226      | 6929       | 336,9     | 0,192 | 182,5     |
| 0.15.8           | 3131,5                           | 3090                             | 1,3     | 413,4          | 159,2          | 95,1           | 11606      | 7201       | 377,8     | 0,187 | 201,2     |
| < $\sigma EM$ >* | 2,1                              | 10,3                             | 0,4     | 5,5            | 1,5            | 6,8            | 83         | 46         | 5,3       | 0,009 | 5,8       |

\* Среднее значение абсолютной погрешности измерения.

матрицы керамики ( $EM_0$ ). Наиболее корректный способ — построить экспериментальную зависимость  $EM$  от пористости для образцов данного состава, изготовленных по одной технологии, но имеющих существенно различающуюся пористость, в результате естественной невоспроизводимости условий и/или изменения некоторых параметров технологического процесса. На рис. 1 показана зависимость модулей упругости  $C_{11}$ ,  $E$  и  $G$  от пористости  $P$  образцов. Зависимость хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией

$$EM = EM_0 \cdot \exp(-b \cdot P), \quad (1)$$

где  $b$  — параметр пористости.

Высокое значение коэффициента корреляции ( $R^2 > 0,95$ ) указывает на функциональную связь и позволяет использовать эту зависимость для неразрушающего метода определения пористости  $P$  образцов по формуле

$$P = (\ln(EM/EM_0))/b. \quad (2)$$

По формуле (1) можно определить  $EM_0$  каждого образца. В табл. 2 приведено сравнение < $EM_0$ > образцов с аддитивными значениями  $EM_0_{add}$ , рассчитанными по модулям упруго-

сти беспористой керамики  $EM_0_{SiC}$  [5, 22–25] и  $EM_0_{AlN}$  [5, 26–28]. Полученные экспериментальные значения < $EM_0$ > несколько ниже аддитивных ( $\Delta EM_0 = <EM_0> - EM_0_{add}$ ). Обращает на себя внимание то, что значения параметра пористости  $b$  для модулей продольной упругости  $C_{11}$  и модуля сдвига  $G$  практически одинаковы. Следовательно, поры имеют равно-размерную форму. Данное предположение полезно при оценке технологического процесса получения керамики с заданной структурой. Само значение  $b \sim 3,5$  согласно [3] указывает на то, что поры ведут себя почти как сферы. Среднеквадратичное отклонение полученных значений  $SKO_{EM_0}$  заметно превышает погрешность измерения  $EM$ . Это означает, что  $EM_0$  конкретного образца содержит информацию об индивидуальных особенностях технологического процесса его изготовления, а отклонение этого значения от < $EM_0$ > может служить индивидуальной мерой отклонения технологических параметров синтеза. Отношение  $SKO_{EM_0}$  к средней погрешности определения  $\sigma EM$  будет характеризовать воспроизводимость технологического процесса.

Из корреляции модуля Юнга матрицы керамики  $E_0$  с истинной плотностью и длительностью выдержки при 1800 °C в процессе спекания керамики состава SiC – 25 % AlN (рис. 2) видно, что наблюдается тенденция к росту  $EM_0$  с увеличением истинной плотности образцов, в то время как от длительности выдержки этот параметр практически не зависит. Это указывает на фактически полное формирование матрицы в процессе спекания образцов. Аналогичные зависимости получены для других  $EM_0$ .

Таким образом, полученные результаты могут быть полезны для понимания физики процесса образования структуры, а также для оценки влияния параметров искрового плазменного спекания на свойства получаемых керамических материалов.

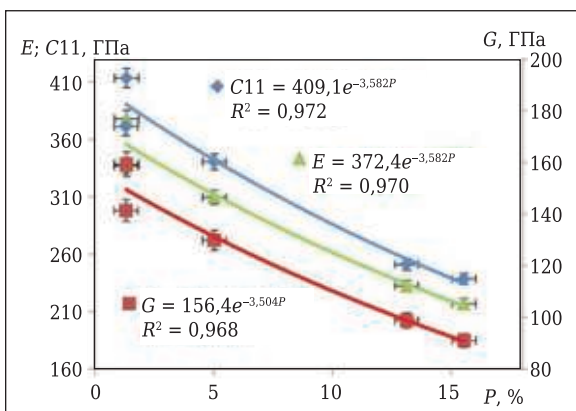
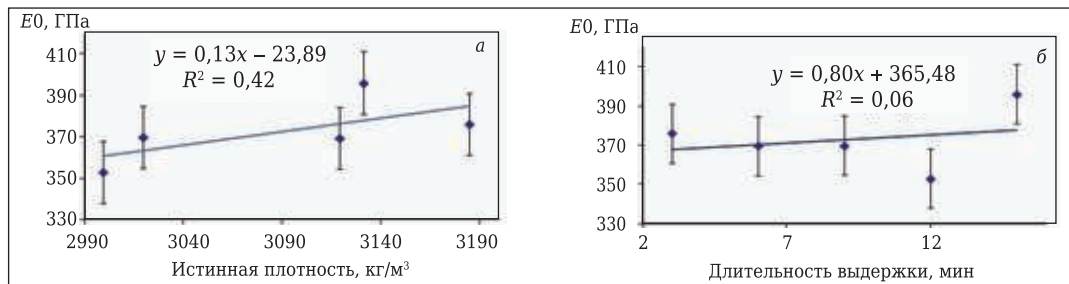


Рис. 1. Зависимости модулей упругости  $C_{11}$ ,  $E$  и  $G$  от пористости  $P$  керамики состава SiC – 25 % AlN

Таблица 2. Результаты определения модулей упругости матрицы керамики

| Модуль   | < $EM_0$ > | $SKO_{EM_0}$ | $b$  | $SKO_b$ | $EM_0_{add}$ | $\Delta EM_0$ | $\Delta EM_0$ , % |
|----------|------------|--------------|------|---------|--------------|---------------|-------------------|
| $C_{11}$ | 409        | 16,7         | 3,58 | 0,30    | 448,8        | –39           | –8,79             |
| $C_{44}$ | 156        | 6,7          | 3,50 | 0,23    | 167,5        | –11           | –6,58             |
| $E$      | 373        | 16,3         | 3,54 | 0,29    | 402,5        | –30           | –7,40             |
| $B$      | 201        | 8,6          | 3,67 | 0,45    | 225,4        | –25           | –10,90            |



**Рис. 2.** Корреляция модуля Юнга  $E_0$  матрицы керамики SiC – 25 % AlN с истинной плотностью (а) и длительностью выдержки при 1800 °C (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансная ультразвуковая спектроскопия (RUS) позволяет определить весь набор модулей упругости ( $EM$ ) небольших образцов карбидкремниевой керамики с погрешностью менее 1 %.

► По измеренным значениям  $EM$  можно определить пористость образцов.

## Библиографический список

1. **Rice, Roy W.** Mechanical properties of ceramics and composites. Grain and particle effects / Roy W. Rice. — New York : CRC Press, 2000. — 712 p.
2. **Rice, R. W.** The porosity dependence of physical properties of materials. A summary review / R. W. Rice // Key Eng. Mater. — 1995. — Vol. 115. — P. 1–20.
3. **Rice, R. W.** Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area / R. W. Rice // J. Mater. Sci. — 1996. — Vol. 31. — P. 102–118.
4. **Roberts, A. P.** Elastic properties of model porous ceramics / A. P. Roberts, E. J. Garboczi // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 12. — P. 3041–3048.
5. **Wachtman, John B.** Mechanical properties of ceramics ; second ed. / John B. Wachtman, W. Roger Cannon, M. John Matthewson. — A. John Wiley & Sons, Inc, 2009. — 479 p.
6. **Rice, R. W.** Porosity of ceramics. Properties and application / R. W. Rice. — New York : Marcel Dekker, Inc, 1998. — 560 p.
7. **Колесников, А. Е.** Ультразвуковые измерения / А. Е. Колесников. — 2-е изд., доп. и перераб. — М. : Изд-во стандартов, 1982. — 248 с.
8. **Александров, К. С.** Анизотропия упругих свойств минералов и горных пород / К. С. Александров, Г. Т. Продайвода. — М. : СО РАН, 2000. — 347 с.
9. **Глазовский, Б. А.** Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении / Б. А. Глазовский, И. Б. Москобенко. — Л. : Машиностроение, 1977. — 208 с.
10. **ASTM C1198–20.** Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance. — West Conshohocken, PA, 2020. — 12 p.
11. **Пашук, Е. Г.** Установка для измерения упругих свойств методом ультразвуковой резонансной спектроскопии / Е. Г. Пашук, Ш. А. Халилов // Физическая электроника : материалы IV Всероссийской конференции ФЭ-2006, 23–26 октября 2006 г., Махачкала, 2006. — С. 225–228.

► Вычисленные значения модулей упругости матрицы керамики ( $EM_0$ ) позволяют оценить воспроизводимость условий и параметров технологического процесса.

► Корреляция  $EM_0$  с технологическими параметрами процесса синтеза позволяет глубже понять физические процессы формирования структуры керамики.

12. **Пат. 145158 Российская Федерация, МПК G 01 N 29/04.** Резонансный ультразвуковой спектроскоп / Гусейнов К. Б., Пашук Е. Г., Халилов Ш. А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Газпромтрансгаз Махачкала». — № 2013142750/28 ; заявл. 2013.09.19 ; опубл. 2014.09.10, Бюл. № 25.
13. **Милосердин, Ю. В.** Высокотемпературные испытания реакторных материалов / Ю. В. Милосердин, В. М. Баранов. — М. : Атомиздат, 1978. — 280 с.
14. **Migliori, A.** Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids / A. Migliori, J. L. Sarrao, W. M. Visscher [et al.] // Physica B. — 1993. — Vol. 183. — P. 1–24.
15. **Migliori, A.** Resonant ultrasound spectroscopy / A. Migliori, J. L. Sarrao. — Wiley & Sons, Inc., 1997. — 247 p.
16. **Lebedev, A. V.** Resonant acoustic spectroscopy of microfracture in a Westerly granite sample / A. V. Lebedev, V. V. Bredikhin, I. A. Soustova [et al.] // J. Geophys. Res. — 2003. — Vol. 108, № B10. EPM11. — P. 1–12.
17. **Пашук, Е. Г.** Алгоритм решения обратной задачи резонансной ультразвуковой спектроскопии для образцов в форме дисков // Перспективы развития телекоммуникационных систем и информационные технологии : тр. междунар. конф. / Е. Г. Пашук, Ш. А. Халилов ; под ред. А. В. Бабкина и В. А. Кежаева. — СПб. : изд-во Политехн. ун-та, 2008. — С. 419.
18. **Сергеев, О. А.** Метрологические основы теплофизических измерений / О. А. Сергеев. — М. : Изд-во стандартов, 1972. — 156 с.
19. **Терстон, Р.** Физическая акустика. В 8 т. Т. 1. Гл. 1. Распространение волн в жидкостях и твердых телах / Р. Терстон ; пер. с англ. под ред. У. Мэсона и Л. Д. Розенберга. — М. : Мир, 1966–1970.
20. **Kardashova, G. D.** Technology of spark plasma sintering as an innovative solution of synthesis high-density of SiC ceramics / G. D. Kardashova // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848-012030.

21. **ГОСТ 2409–2014.** Межгосударственный стандарт. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. — Введ. 2015–09–01. — М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации — Стандартинформ, 2014. — 8 с.
22. **Pan, M.-J.** Elastic properties and microcracking behavior of particulate titanium diboride-silicon carbide composites / M.-J. Pan, P. A. Hoffman, D. J. Green, J. R. Hellmann // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 3. — P. 692–698.
23. **Munro, R. G.** Material properties of a sintered  $\alpha$ -SiC / R. G. Munro // Phys. Chem. Ref. Data. — 1997. — Vol. 26, № 5. — P. 1195–1203.
24. **Snead, L. L.** Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2007. — Vol. 371, № 1/3. — P. 329–377.
25. **Lugovy, M.** Temperature dependence of elastic properties of  $ZrB_2$ -SiC composites / M. Lugovy, V.

Slyunyayev, N. Orlovskaya [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 2. — P. 2439–2445.

26. **Dodd, S. P.** Ultrasonic study of the elastic and nonlinear acoustic properties of ceramic aluminum nitride / S. P. Dodd, G. A. Saunders, M. Cankurtaran, B. James // J. Mater. Sci. — 2001. — Vol. 36, № 3. — P. 723–729.

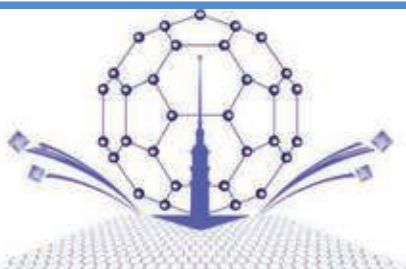
27. **Gerlich, D.** Elastic properties of aluminum nitride / D. Gerlich, S. L. Dole, G. A. Slack // J. Phys. Chem. Solids. — 1986. — Vol. 47, № 5. — P. 437–441.

28. **Bruls, R. J.** The temperature dependence of the Young's modulus of  $MgSiN_2$ , AlN and  $Si_3N_4$  / R. J. Bruls, H. T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 3. — P. 263–268. ■

Получено 26.12.20

© Е. Г. Пащук, Г. Д. Кардашова,  
Ш. А. Халилов, 2021 г.

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## **15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)**

28.06.2021–02.07.2021  
Санкт-Петербург, Россия

### **Организаторы:**

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
Национальный исследовательский центр  
"Курчатовский институт", Мсква, Россия  
Петербургский институт ядерной физики  
им. Б. П. Константинова, Россия  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет), Россия

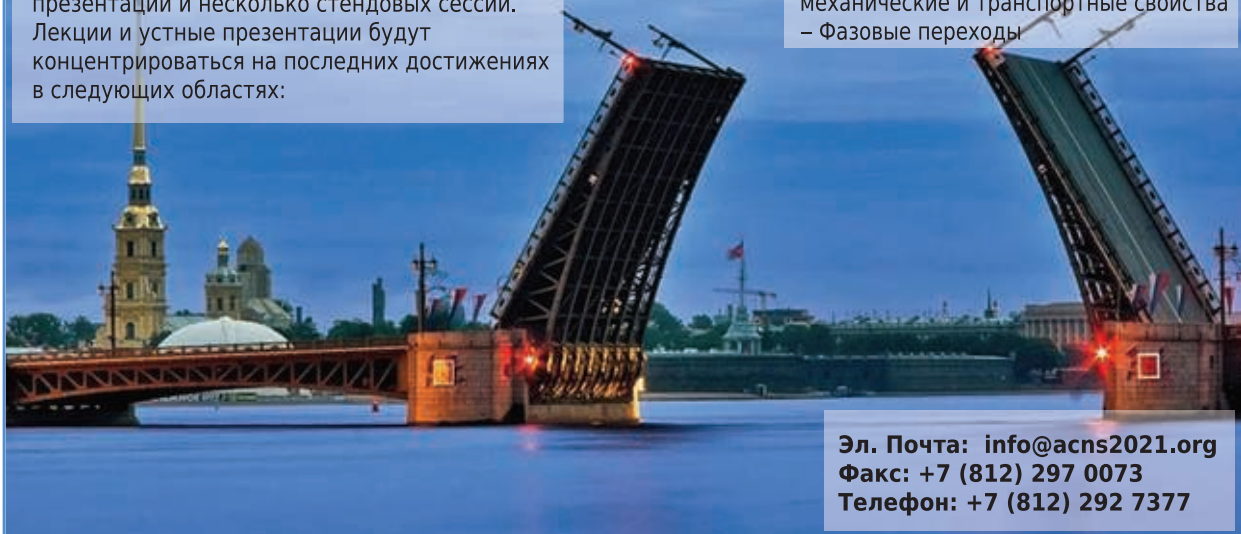
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

### **Материалы:**

- \* Фуллерены
- \* Углеродные нанотрубки
- \* Графен
- \* Наноалмазные частицы
- \* Линейные атомы углерода
- \* Углерод на основе карбида
- \* Композиты на основе наноглеродов

### **Явления:**

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. Почта: [info@acns2021.org](mailto:info@acns2021.org)  
Факс: +7 (812) 297 0073  
Телефон: +7 (812) 292 7377

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **М. П. Козочкин**, д. т. н. **С. Н. Григорьев**,  
К. т. н. **С. Ю. Федоров**

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

УДК 666.3:532.526.75].017:621.9.048.6

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВИБРОАКУСТИЧЕСКОГО СИГНАЛА К ИЗМЕНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ ПРИ ТРЕНИИ

Установлена высокая информативность виброакустического сигнала в частотном диапазоне 10–16 кГц к изменению состояния поверхностного слоя керамического образца при фрикционном взаимодействии со стальным диском. Полученные результаты указывают на возможность использования систем вибродиагностики для контроля состояния керамических деталей при эксплуатации и натурных испытаниях.

**Ключевые слова:** керамика, виброакустический (ВА) сигнал, поверхностный слой (ПС), среднеквадратичное значение (СКЗ) виброускорения, фрикционное взаимодействие (ФВ), износ, разрушение.

### ВВЕДЕНИЕ

Создание высокотемпературных установок с принципиально новым уровнем выходных характеристик возможно в результате замены деталей из жаропрочных сплавов на керамику [1, 2]. Керамические детали, изготовленные с использованием современных технологий и методов поверхностной инженерии, имеют более высокую температуру службы, чем детали из жаропрочных сплавов [3]. Однако данных о позитивной разнице других характеристик нет, что является сдерживающим фактором в расширении области применения конструкционной керамики [4]. Более того, отсутствие информации о взаимосвязи свойств керамики с поведением керамических деталей при эксплуатации создает многочисленные риски при использовании высокотемпературного материала [5]. В этой связи сбор первичной информации о поведении керамических деталей при высокотемпературной эксплуатации и последующая систематизация этой информации — актуальная научная задача.

Один из путей решения этой задачи — использование косвенных методов контроля над состоянием керамических деталей при эксплуатации и натурных испытаниях. С учетом

многолетнего опыта авторов статьи в создании систем диагностирования технологических систем с использованием виброакустического (ВА) сигнала [6, 7] в МГТУ «Станкин» проведен комплекс исследований по оценке перспектив применения вибродиагностики керамических деталей для контроля их состояния. Основной упор сделан на изучение взаимосвязи разрушение керамики – ВА сигнал: 1 — для прогнозирования частичного разрушения керамических деталей по косвенным информативным признакам в режиме непрерывного снятия и обработки ВА сигнала; 2 — для определения вибропрочности керамики и предельно допустимых вибраций при эксплуатации; 3 — для уточнения области приоритетного внедрения керамических деталей с использованием результатов вибродиагностики. Результаты этих исследований будут представлены в серии статей.

В настоящей работе поставлена цель — разработать методику экспериментального исследования и оценить чувствительность вибросигнала к изменению состояния (структуры и морфологии) поверхностного слоя (ПС) керамики в начальный момент фрикционного взаимодействия (ФВ) с контртелом.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование выполнено в три этапа: *первый* — запись и анализ ВА сигнала при трении, *второй* — изучение исходной структуры ПС керамики и состояния контактных площадок через определенные интервалы ФВ образцов с диском, *третий* — анализ взаимосвязи среднеквадратично-



В. В. Кузин  
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

го значения (СКЗ) виброускорения (далее СВЗ) с состоянием ПС керамики при ФВ и выявление природы этой зависимости. Выбор СКЗ в качестве базового диагностического параметра для анализа состояния ПС керамики связан с его высокой информативностью в области высоких частот и хорошим отображением импульсного взаимодействия во фрикционном контакте [7].

Эксперименты по трению проводили на лабораторном стенде [8] для исследования схемы вращающийся диск – неподвижный образец (рис. 1, а). Стенд оснащен вибродиагностическим комплексом в составе акселерометра, предусилителя 6, усилителя 7, аналого-цифрового преобразователя 8 и компьютера 9 с соответствующим программным обеспечением [9]. К вращающемуся диску 1 диаметром 80 мм и толщиной 2,8 мм из стали 45 (50–52 HRC), закрепленному в патроне токарного станка, поджимали образец 2 из оксидно-карбидной керамики ВОК-71 размерами 12×12×4,7 мм, закрепленный в тисках на рычаге 3 с помощью груза 4. Датчик 5 крепили на рычаге с противоположной стороны образца. Режим трения: частота вращения диска 750 мин<sup>-1</sup>, сила прижима образца к диску  $F$  30 Н, время фрикционного контакта  $t$  15 с. После каждого эксперимента диск протачивали резцом без демонтажа со стенда; предельное значение радиального биения диска не превышало 0,015 мм.

Каждый эксперимент включал холостой (без трения) и рабочий (с трением) режимы, причем длительность этих режимов составляла 1 и 15 с соответственно. ВА сигнал (в направлении оси  $z$ ) записывали в течение всего эксперимента, а затем из него с помощью фильтров выделяли с шагом 0,1 с СКЗ в трех частотных диапазонах: 2–4, 5–6 и 10–14 кГц, которые анализировали в десяти временных интервалах. Характер изменения СКЗ в диапазоне 0–14,4 с оценивали с использованием статистических характеристик (наименьших, наибольших, средних) и стандартного отклонения  $s$ . Статистиче-

ский анализ данных проводили с помощью программного комплекса Statistica.

В качестве примера на рис. 1, б показана запись ВА сигнала по оси  $z$ , на котором видно значительное изменение амплитуды сигнала на холостом 1 и рабочем 2 режимах. ВА сигнал на режиме 1 формируется за счет возмущений на частотах вращения вала и кратных гармоник, а также за счет погрешностей изготовления и сборки опор шпиндельного узла. В момент появления фрикционного контакта амплитуда ВА сигнала резко возрастает за счет появления ударных импульсов, обусловленных взаимодействием неровностей поверхностей контактирующих тел и радиальным биением диска.

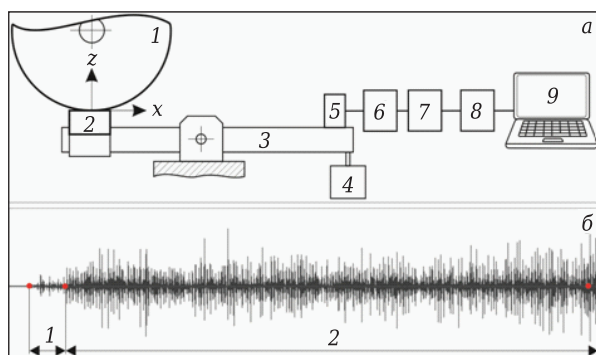
Состояние ПС на образцах изменяли с помощью импульсной лазерной обработки на установке U-15 RMI Laser. На опорных поверхностях образцов (по 5 шт. в каждой партии) обрабатывали контактные площадки размерами 5×5 мм. Обрабатывали образцы, помещенные в воду на глубину 1 мм, с шагом 40 мкм построчного перемещения лазерной головки по двум координатам  $s_x = s_y$ . При обработке изменяли мощность  $P$  импульсов (5–15 Вт) при частоте импульсов 30 кГц. В экспериментах использовали образцы O1, O2, O3 и O4, обработанные при  $P$ , равной 5, 10, 12 и 15 Вт соответственно.

После эксперимента на трение образцы очищали в ультразвуковой мойке Elmasonic S70, а затем с помощью оптического микроскопа Olympus BX51M, 3D измерительной системы MikroCAD Premium и сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMH (Tescan) изучали морфологию их поверхности и характер разрушения ПС образцов на участке износа. Токопроводящую пленку углерода на образцы наносили в установке Quorum Q150R ES. Параметр шероховатости  $R_a$  обработанной поверхности измеряли на приборе Hommel Tester T8000.

Использовали единую систему координирования образцов при шлифовании, лазерной обработке и трении (см. рис. 1, а): ось  $x$  — продольное направление шлифования и плоскость вращения диска, ось  $y$  (не показана) — поперечное направление шлифования, ось  $z$  — направление, нормальное опорной поверхности образца при трении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования СКЗ в трех диапазонах 2–4, 5–8 и 10–16 кГц для образцов O1, O2, O3 и O4, показанные на рис. 2, имеют свои особенности. *Первая особенность* — характер изменения СКЗ от времени существенно различается; наиболее хаотичный вид имеют кривые диапазона 2–4 кГц (см. рис. 2, а), а наиболее стабильный — кривые диапазона 10–16 кГц (см. рис. 2, в). *Вторая особенность* — СКЗ



**Рис. 1.** Схема лабораторного стенда для исследования вибрации при трении (а) и пример записанного ВА сигнала при проведении эксперимента (б)

в начальный момент ФВ для разных образцов значительно различаются, например для диапазона 10–16 кГц более чем в 2,5 раза. Третья особенность — присутствие узких и широких диапазонов изменения СКЗ в определенные временные интервалы. В диапазоне 2–4 кГц узкие диапазоны изменения СКЗ (10 мВ) зафиксированы в начальный момент трения и в интервале 10–12 с, широкий диапазон изменения СКЗ (40 мВ) зафиксирован в интервале 4–6 кГц (см. рис. 2, а). В диапазоне 5–8 кГц узкий диапазон изменения СКЗ (15 мВ) зафиксирован в интервале 4–6 с, широкий (31 мВ) — в интервале 8–10 с (см. рис. 2, б). В диапазоне 10–16 кГц узкий диапазон изменения СКЗ (7 мВ) зафиксирован в интервале 4–6 с, широкий (45 мВ) — в интервале 10–12 с (см. рис. 2, в).

Зависимость СКЗ от времени ФВ  $t$  в диапазоне 2–4 кГц показана на рис. 2, а. Видно, что четыре кривые достаточно хаотично изменяются при общей закономерности к росту. Установлено, что СКЗ для образца О1 изменяется от 108 до 140 мВ при среднем значении 122,1 мВ и  $s = 10,04$ , для образца О2 — от 90 до 120 мВ при среднем значении 104,8 мВ и  $s = 10,4$ , для образца О3 — от 100 до 120 мВ при среднем значении 110,5 мВ и  $s = 5,5$ , для образца О4 — от 102 до 125 мВ при среднем значении 111,9 мВ и  $s = 7,1$ .

Зависимость СКЗ от  $t$  в диапазоне 5–8 кГц показана на рис. 2, б. Видно, что кривые имеют более стабильный характер изменения, чем в диапазоне 2–4 кГц; четко прослеживается возрастающий ход всех кривых. Установлено, что СКЗ для образца О1 изменяется от 37 до 62 мВ при среднем значении 49,7 мВ и  $s = 6,1$ , для образца О2 — от 50 до 70 мВ при среднем значении 57,5 мВ и  $s = 7,8$ , образца О3 — от 58 до 75 мВ при среднем значении 66,3 мВ и  $s = 8,6$ , образца О4 — от 36 до 52 мВ при среднем значении 44,1 мВ и  $s = 5,9$ .

Зависимость СКЗ от  $t$  в диапазоне 10–16 кГц показана на рис. 2, в. Видно, что кривые имеют достаточно стабильный и синхронный характер изменения при общей закономерности к росту. Установлено, что СКЗ для образца О1 изменяется от 11 до 29 мВ при среднем значении 20,5 мВ и  $s = 5,5$ , для образца О2 — от 24 до 50 мВ при среднем значении 34,8 мВ и  $s = 9,4$ , для образца О3 — от 26 до 52 мВ при среднем значении 37,4 мВ и  $s = 6,9$ . Четко просматриваются три временных диапазона с одинаковым характером хода всех кривых. В первом диапазоне от 0 до 6 с все кривые направлены вверх, во втором диапазоне от 7 до 10 с меняют направление, проходят минимум, а затем выходят на максимум, в третьем диапазоне от 11 до 14,4 с кривые ориентированы вниз.

Для выявления корреляции характера этих кривых с состоянием ПС керамики исследовали структуру и морфологию ПС образцов после

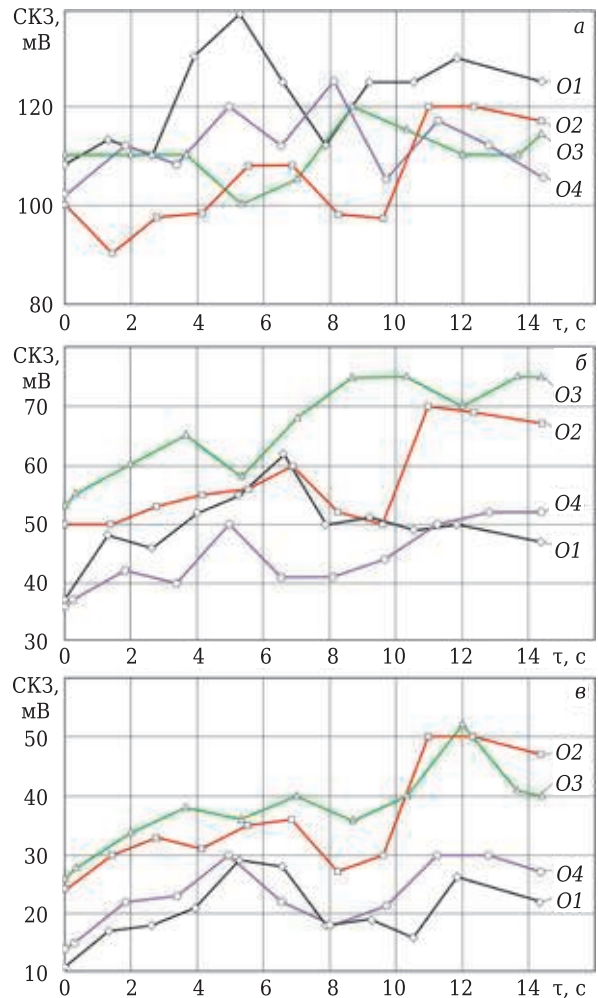


Рис. 2. Характер изменения СКЗ в диапазонах 2–4 (а), 5–8 (б) и 10–16 кГц (в) при ФВ образца с диском

лазерной обработки. Состояние ПС керамики после лазерной обработки характеризуется морфологическими рисунками трех видов [10, 11]. Первый вид — мелкозернистая плотная структура керамики, сформировавшаяся при спекании и проявляющаяся после разрушения ПС, образовавшегося в результате лазерной обработки. Второй вид — пластически деформированный слой с дефектной структурой, образовавшийся при алмазном шлифовании. Третий вид — аморфный слой с кратерами, порами, застывшими каплями и разнонаправленными трещинами после лазерной обработки. Соотношение площадей этих структур в общем случае определяет состояние ПС керамики после лазерной обработки.

Пример существенного влияния  $P$  при лазерной обработке на состояние ПС керамики показан на рис. 3 в виде микрофотографий поверхностей образцов О1, О2, О3 и О4, обработанных при  $P$ , равной 5, 10, 12 и 15 Вт соответственно. На поверхности образца О1 имеются крупные фрагменты шлифованной поверхности

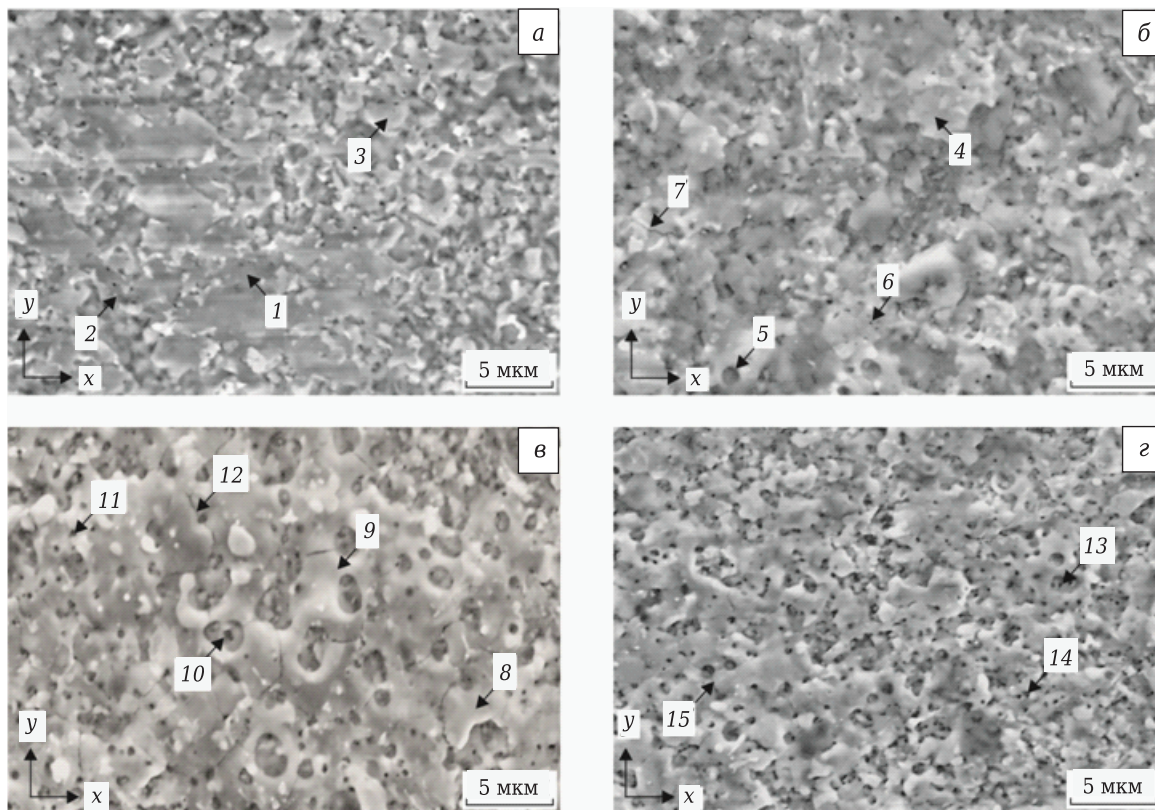


Рис. 3. Состояние ПС образцов О1 (а), О2 (б), О3 (в) и О4 (г)

1 с характерными параллельно расположенными впадинами и выступами, дополняемые областями локального разрушения, трещинами и рисками (см. рис. 3, а). Присутствуют также фрагменты исходной структуры керамики 2 с измельченными зернами керамики и оплавленными вершинами, фрагменты аморфного слоя 3 с кратерами и порами.

Морфология поверхности образца О2 показана на рис. 3, б. Видно, что большая часть поверхности покрыта мелкокапельной фазой 4, образующей дискретный слой аморфной структуры. В этом слое присутствуют многочисленные кратеры 5 размерами до 1 мкм, поры 6 размерами до 0,5 мкм и трещины 7, траектория роста которых проходит через соседние кратеры и поры. На поверхности этого образца обнаружены фрагменты исходной структуры керамики (на рисунке не показаны).

Морфологию поверхности образцов О3 формирует равномерно распределенный многоуровневый аморфный слой, образованный крупными расплюснутыми каплями 8 (см. рис. 3, в). На поверхности имеются пузырчатые вспучивания 9 размерами до 5 мкм, кратеры 10 размерами до 3 мкм и поры 11 размерами до 1 мкм. Соседние кратеры и поры соединяют трещины 12. Фрагменты шлифованной поверхности и исходной структуры керамики на этой поверхности отсутствуют.

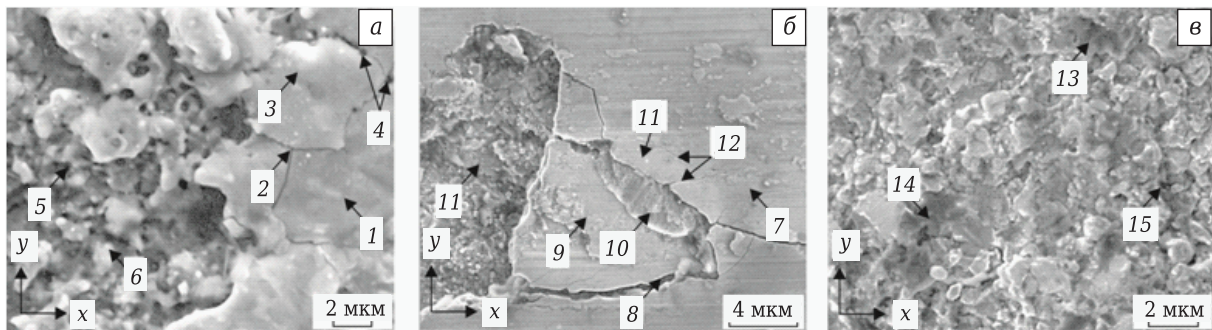
Особенностью поверхности образца О4 является весьма развитая структура аморфного

слоя, образованного мелкими каплями (см. рис. 3, г). На поверхности имеются мелкие кратеры 13 размерами до 1 мкм, поры 14 размерами до 0,3 мкм и единичные трещины 15, проходящие через цепочки пор.

Очевидно, что столь существенные различия в состоянии ПС керамики разных образцов могут являться основной причиной значительной разницы в СКЗ в начальный момент ФВ образцов с диском. Это свидетельствует о высокой чувствительности ВА сигнала к структуре и морфологии ПС керамики.

Исследование контактных площадок на образцах О1, О2, О3 и О4 через 1, 5, 10 и 15 с показало, что изменения состояния ПС керамики при ФВ с диском в этот период времени можно разделить на *три этапа*. Проанализируем эти изменения, действующие механизмы и их взаимосвязь с СКЗ в диапазоне 10–16 кГц.

Установлено, что на *первом этапе* ФВ (0–6 с) происходит первичный контакт поверхностей образца и диска по выступам на них, в результате чего уже через 1 с после начала трения происходят локальные разрушения аморфного слоя, образовавшегося на поверхности образцов при лазерной обработке. В аморфном слое 1 под действием силовой и тепловой нагрузки происходит интенсивный рост трещин 2, приводящий к отслоению фрагментов 3, причем интенсифицируют этот процесс многочисленные дефекты 4 — кратеры и поры (рис. 4, а). Наибольшая интенсивность разру-



**Рис. 4.** Основные этапы изменения состояния ПС керамики при ФВ образца с диском

шения аморфного слоя зафиксирована на образце *O3*, наименьшая — на образце *O1*, что в полной мере коррелирует с соответствующими данными зависимости  $t$ –СКЗ в диапазоне 10–16 кГц в начальный момент ФВ (см. рис. 2, в).

После локального разрушения аморфного слоя обнажаются участки 5 исходной структуры керамики. Острые грани зерен керамики инициируют срезание с поверхности диска микростружки, которая заполняет пространство между зернами. Налипшие частицы-стружки 6 создают многочисленные «островки» для зарождения адгезионных мостиков. Повышение температуры в зоне контакта образца с диском приводит к уменьшению его поверхностной твердости и увеличению интенсивности образования адгезионных мостиков. Совокупность выявленных явлений, протекающих на первом этапе ФК, вполне может являться основной причиной увеличения СКЗ в диапазоне 10–16 кГц в период времени 0–6 с (см. рис. 2, в).

На *втором этапе* ФВ (7–10 с) запускается адгезионный механизм взаимодействия керамики со сталью, результатами которого являются интенсивное образование и разрушение налипов металла на контактной площадке образца. Первоначально налипы образуются на уже существующих адгезионных мостиках в областях локального разрушения аморфного слоя. После заполнения металлом этих областей налипы начинают «намазываться» на неразрушенный аморфный слой. Площадь налипов увеличивается, а форма вытягивается в направлении оси  $x$ , причем наиболее крупные налипы достигают размеров до 0,4 мм при толщине до 5 мкм. Замеры показали, что по окончании второго этапа ФВ площадь налипов занимает 45, 55, 40 и 30 % общей площади участка контакта на образцах *O1*, *O2*, *O3* и *O4* соответственно. При столь больших площадях, занимаемых налипами, и повышении температуры в зоне контакта образца с диском внешнее трение преобразуется во внутреннее, что является причиной уменьшения СКЗ в диапазоне 10–16 кГц (см. рис. 2, в) в период 7–10 с.

*Третий этап* ФВ (11–15 с) характеризуется явлениями, свойственными адгезионному из-

носу и приводящими к полному разрушению аморфного слоя и начальному разрушению исходной структуры керамики. Процесс разрушения налипа 7 проиллюстрирован на рис. 4, б. Видно, что в этом процессе принимают активное участие многочисленные растущие и ветвящиеся трещины 8, которые при своем развитии замыкаются друг на друга и отделяют частицы 9, которые затем скалываются. В этом процессе участвуют ранее отделившиеся частицы 10, которые выполняют функцию клина, приводящего к пластической деформации 11 тонкого слоя налипа и образованию трещин 12.

После разрушения налипа обнажается исходная структура керамики, в которой обнаружены углубления от вырыва единичных зерен 13 и конгломератов зерен 14, а также разнонаправленные трещины 15 (рис. 4, в). При дальнейшем ФВ эти трещины приводят к разрушению керамики и образованию площадки износа. На образцах *O1*, *O2*, *O3* и *O4* зафиксированы площадки износа шириной 1,5, 1,7, 1,4 и 1,3 мм соответственно, которые хорошо согласуются с расположением кривых на рис. 2, в. Более того, циклическая природа адгезионного механизма износа отражается на характере изменения СКЗ в диапазоне 10–16 кГц (см. рис. 2, в) в период времени 11–15 с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований с использованием разработанной методики проведена оценка чувствительности вибросигнала к изменению состояния (структуры и морфологии) ПС керамики при ФВ образца с диском и установлена высокая информативность ВА сигнала в диапазоне 10–16 кГц. Показано, что состояние ПС керамики существенно влияет на уровень СКЗ в диапазоне 10–16 кГц. Вскрыта физическая природа взаимосвязи состояния ПС керамики с ВА сигналом. Полученные результаты указывают на возможность использования систем вибродиагностики для контроля состояния керамических деталей при эксплуатации и натурных испытаниях.

\*\*\*

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

# Библиографический список

1. **Wang, Xiulei.** Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: a focused review / *Xiulei Wang, Xiaodong Gao, Zhenghe Zhang* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2021. — Vol. 41, № 9. — P. 4671–4688.
2. **Sun, Liangbo.** Joining of C/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass filler for high-temperature applications / *Liangbo Sun, Xiaosong Shi, Xinyu Liu* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 11. — P. 15622–15630.
3. **Vaferi, Kourosh.** Thermo-mechanical simulation of ultrahigh temperature ceramic composites as alternative materials for gas turbine stator blades / *Kourosh Vaferi, Mohammad Vajdi, Sahar Nekahi* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 1. — P. 567–580.
4. **Kuzin, V.** Designing of details taking into account degradation of structural ceramics at exploitation / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Volosova* [et al.] // *Applied Mechanics and Materials.* — 2015. — Vols. 752/753. — P. 268–271.
5. **Kuzin, V.** Effect of thermal loading on stresses in defective surface layer of ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Portnoy* // *Applied Mechanics and Materials.* — 2016. — Vol. 827. — P. 189–192.
6. **Kozochkin, M. P.** Effect of adhesion bonds in friction contact on vibroacoustic signal and autooscillations / *M. P.*

*Kozochkin, A. N. Porvatov* // *Journal of Friction and Wear.* — 2014. — Vol. 35, № 5. — P. 389–395.

7. **Kozochkin, M. P.** Study of frictional contact during grinding and development of phenomenological model / *M. P. Kozochkin* // *Journal of Friction and Wear.* — 2017. — Vol. 38, № 4. — P. 333–337.

8. **Kuzin, V. V.** Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev* // *Journal of Friction and Wear.* — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.

9. The certificate of state registration of computer programs № 2009613214 / *N. A. Kochinev, F. S. Sabirov, M. P. Kozochkin.*

10. **Kuzin, V. V.** Effect of pulsed laser radiation on the surface of ceramic VOK71 / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 390–393.

**Кузин, В. В.** Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВОК71 / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 7. — С. 48–52.

11. **Kuzin, V. V.** Features of pulsed laser radiation action on a ceramic VOK71 surface in water / *V. V. Kuzin, M. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 394–397.

**Кузин, В. В.** Особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВОК71 в воде / *В. В. Кузин, М. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 8. — С. 43–46. ■

Получено 27.04.21

© В. В. Кузин, М. П. Козочкин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров, 2021 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**EGF 2021 — 6-й ЕВРОПЕЙСКИЙ ФОРУМ ПО ГРАФЕНУ**  
20–22 октября 2021 г.  
Милан, Италия

[www.expo-europe.ru](http://www.expo-europe.ru)



**Graphene 2021 — Европейская конференция и выставка графена и 2D-материалов**  
26–29 октября 2021 г.  
Гренобль, Франция

<http://www.grapheneconf.com/2021/venue.php>

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕМИНАР «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ»



**В** Москве, в ФГБОУ ВО «Российский технологический университет (МИРЭА)» 25 марта 2021 г. состоялся научно-технический семинар «Перспективные керамические материалы и технологии изделий из них». В работе семинара приняли участие: ООО ЭЛЕМЕТ, г. Электрогорск Московской обл.; ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова; Российский институт дружбы народов; Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН; Институт новых углеродных материалов и технологий при МГУ; АО «НИИГрафит»; Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина; ООО «НТО «ИРЭ-Полус», г. Фрязино; ЗАО НПКФ «МаВР», г. Жуковский; АО «ЗПП», г. Йошкар-Ола; ООО «Дельта» ГК «Адель»; ООО «Системы для микроскопии и анализа»; ООО SIUSystem, Москва; НИЦ «Курчатовский институт»; ООО «С-Компонент», Москва; ООО «НТЦ «Бакор»; АО «Завод «МАРС», г. Торжок; АО «НИИ «Элпа», г. Зеленоград; АО «ЭЛЕКТРОКЕРАМИКА», Московская обл., Раменский р-н; ИП Паршакин», Московская обл., Раменский р-н; ЗАО «Гжельский завод «Электроизолятор», Московская обл., Раменский р-н; ИП Литовченко

ИБ», Москва; ООО НПП «Вулкан-ТМ»; ЗАО «Керамика», г. Дедовск Московской обл.; АО «Вербилковский фарфоровый завод», пос. Вербилки Московской обл.; РХТУ имени Д. И. Менделеева; МГТУ «Станкин»; АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино. Всего 62 человека. Руководитель семинара — к. т. н. В. П. Тарасовский.

Цель проведения семинара: обеспечить связь науки с производством, предоставить возможность специалистам из разных отраслей науки и промышленности обсудить научно-технические и организационные проблемы, обменяться знаниями о современном состоянии и достижениях технологии керамики и огнеупоров. Проведение семинара способствует усилению взаимодействия и координации между сотрудниками РТУ МИРЭА, их коллегами из научных организаций и организаций производственного сектора, а также повышает уровень проводимых научно-исследовательских работ, укрепляет связи РТУ МИРЭА с промышленностью.

Программа семинара включала следующие доклады:

### ► «Разработка способа получения композитных порошков на основе бескислородного графена и $ZrO_2$ для мелкозернистой керамики»

А. М. Афзал<sup>1,2</sup>, Е. А. Трусова<sup>2</sup>, Д. Д. Титов<sup>2</sup>; <sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов»,  
<sup>2</sup> ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН»

Композиты на основе графена и  $ZrO_2$  благодаря особым физико-химическим характеристикам (механическим, электрическим, тепловым, оптическим и фотохимическим) являются высоко востребованными материалами химической и электронной промышленности. Использование наноструктурированных композитных порошков перспективно для создания солнечных элементов, суперконденсаторов, электронных устройств, транзисторов, термозащитных покрытий, носителей катализаторов: для синтеза жидких углеводородов по методу Фишера – Тропша, для гидроочистки вакуумного газойля и нефтяных остатков, для синтеза/разложения аммиака, а также для создания носителей фотокатализаторов. Однако создание надежного метода синтеза таких гибридов с возможностью контроля их структуры и свойств сопряжено с рядом проблем. В ИМЕТ РАН разработан способ получения нано- и субмикронных порошков композитов на основе  $ZrO_2$  и графена, особенностью которого является сочетание золь-гель и сонохимического методов. Синтез графен-керамических нанокompозитов с содержанием графена менее 2 мас. % осуществлялся двумя способами: из Zr-содержащего золя и из суспензии прокаленного нанопорошка  $ZrO_2$ .

Использование ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в органо-неорганической среде позволяет получить бескислородный графен и сохранить его уникальные

электронные свойства в дальнейшем в составе композита. В этом способе золь-гель переход и последующая кристаллизация  $ZrO_2$  происходят на графеновых листах в трехфазном коллоиде. Метод обеспечивает равномерное распределение компонентов в композитных наноструктурированных порошках, в которых практически каждый кристаллит оксида металла оказывается обернутым графеновым листом. В результате формируются слоистые композитные частицы, в которых присутствуют кристаллиты  $ZrO_2$  с размерами, не превышающими 10 нм, и графеновые листы толщиной в несколько нанометров. Для получения композитов вторым способом использовали прокаленный при 500 °С нанопорошок  $ZrO_2$ , на который наносили графен из суспензии.

Синтезированные порошки были исследованы методами ПЭМ, ПЭМВР, РФА, адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что дисперсность  $ZrO_2$  в составе композита, синтезированного из золя, выше, чем в чистом нанопорошке  $ZrO_2$ , полученном из того же золя; при этом степень закристаллизованности  $ZrO_2$  в составе композита гораздо ниже, чем в чистом оксиде. Удельная поверхность  $ZrO_2$  (БЭТ) в составе графенсодержащего композита, полученного из прокаленного нанопорошка  $ZrO_2$ , в 1,3–1,5 раза больше, чем у чистого  $ZrO_2$ . Установлено, что при инкорпорировании кристаллитов в листы графена снижается степень агломерации кристаллитов, в результате чего увеличивается площадь поверхности кристаллитов  $ZrO_2$ , доступная для молекул азота. Установлено, что листы графена играют роль структурирующего агента в синтезе Zr-содержащего геля и текстурирующего компонента при последующем формировании композитной наноструктуры. Предложены механизмы формирования композитов на основе графена и  $ZrO_2$  из Zr-содержащего золя и из суспензии прокален-

ного нанокристаллического  $ZrO_2$ . Структурные и фазовые различия порошков приводят к различию их плотности и сжимаемости. Сравнение модуля сжимаемости, предельной деформации и коэффициента сжимаемости показывает, что сжимаемость композита затруднена по сравнению со сжимаемостью порошка чистого  $ZrO_2$  из-за низкой эластичности графеновых листов.

Разработанный способ синтеза гибридных наноконкомпозитов позволяет получать широкий спектр высоко

востребованных материалов химической и электронной промышленности, поскольку является научной основой физико-химического подхода к созданию инновационной технологии наноматериалов, включающей приемы молекулярного дизайна.

\*\*\*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554\_а.*

**► «Новое в исследовании огнеупорных материалов методами микротомографии (мСТ) и автоминералогии (SEM, EDX)»**

*И. Г. Маряев, ООО «Системы для микроскопии и анализа», руководитель сектора геологических исследований, Сколково, Москва*

Технологии производства огнеупоров и керамики постоянно совершенствуются. Появляются новые сырьевые материалы, новые виды продукции. Вместе с ними совершенствуются методы исследования и контроля качества огнеупоров. Основополагающими характеристиками и показателями качества являются открытая пористость, распределение пор по размерам, виды пор, минеральный и химический составы, содержание и размеры легкоплавких примесей включений.

В докладе приведены результаты исследований методами рентгеновской микротомографии (мСТ), автоматической минералогии и картирования на основе растровой электронной микроскопии (РЭМ) трех видов огнеупоров (периклазошпинельного, периклазокорундого, периклазохромитового).

На основе данных мСТ и компьютерного моделирования показаны возможность разделения и сегментации на фазы разных минерально-фазовых составляющих, таких как периклаз, корунд, алюмомагнезиальная шпинель, хромит, графит, примесные силикаты, а также расчет их объемной доли в образце. Продемонстрирована также возможность разделения и сегментации всего пустотного пространства, а для обожженных огнеупоров (периклазошпинельного и периклазохромитового) — разделения его на открытую (связанную) и закрытую пористость. Кроме того, проведено модельное распределение открытых и закрытых пор по размерам с построением соответствующих графиков.

Определены численные значения размеров пор (D10, D50 и D90 мкм). Эти размерные параметры пор получены из графика, описывающего распределение пор по размерам. Они показывают, что 10 % (50 и 90 %) пор в образце имеют размер пор меньше численного значения пор, равного D10 мкм (D50 и D90 мкм).

Полученные данные мСТ и компьютерного моделирования позволяют оценивать расположение фаз относительно друг друга, равномерность их распределения в объеме, распределение вредных легкоплавких примесей, легирующих и антиокислительных добавок, а также поровое пространство, прогнозировать поведение огнеупоров в службе, выявлять несоответствия изделий.

Методом РЭМ изучали микроструктуру исследуемых огнеупоров, определяли минеральный и химический составы фаз, виды и размеры пор, типы керамических связей. Проводили картирование поверхности аншлифа с получением мультимасштабной карты поверхности размерами 100 мм<sup>2</sup>, позволяющей детально рассмотреть объекты микроструктуры размерами до нескольких десятков нанометров.

Методом автоматической минералогии построены цветокодированные карты распределения минералов, в которых каждому цвету соответствует выделенный минерал. На ее основе рассчитаны количественное содержание минералов в образце и химический состав образца, определены ассоциации основных минералов, показывающие, какой минерал с каким чаще встречается. Возможно также построение карты распределения химических элементов по поверхности участка аншлифа.

Таким образом, методы мСТ и автоминералогии позволяют исследовать как исходные формованные огнеупоры, так и огнеупоры после службы в тепловых агрегатах, а также исходные сырьевые материалы и полупродукты.

**► «Высокотемпературные микроэлектронные приборы на основе керамической МЭМС-технологии»**

*А. А. Васильев<sup>1</sup>, О. А. Куль<sup>2</sup>; <sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», <sup>2</sup> ООО «С-Компонент»*

В докладе рассматриваются высокотемпературные микроэлектронные приборы, в первую очередь химические сенсоры, изготовленные на основе керамических технологий.

В настоящее время полупроводниковые и термокаталитические сенсоры являются наиболее распространенными датчиками, используемыми для экспрессного газового анализа. Принцип действия полупроводниковых сенсоров основан на изменении сопротивления металлооксидного нанокристаллического материала при хемосорбции газов-аналитов. В термокаталитическом сенсоре измеряют изменение температуры, возникающее при каталитическом сгорании горючих газов (ме-

тан, углеводороды, СО, водород и др.) на нанокристаллическом катализаторе. Для получения достаточно быстрых откликов (порядка нескольких секунд) датчики обоих типов нагревают с помощью электрического микронагревателя до температуры примерно от 200 до 450 °С.

Полупроводниковые и термокаталитические сенсоры, используемые в настоящее время, изготавливают в основном по толсто пленочной технологии. Их основными преимуществами являются низкая цена (от 2 до 20 евро), широкая гамма газов, детектируемых с их помощью, высокая чувствительность; в полупроводниковых сенсорах порог обнаружения в отдельных случаях может быть ниже 1 ppb (т. е. одной части на 1 млрд частей воздуха).

Дальнейшее развитие таких сенсоров возможно с использованием технологии МЭМС, позволяющей значительно снизить потребляемую мощность (до ~ 1 мВт), что дает возможность использовать senso-

ры этих типов в переносных приборах и беспроводных сетях. Однако имеющиеся в настоящее время на рынке кремниевые МЭМС-сенсоры не выдерживают рабочую температуру выше 300 °С и импульсный разогрев, что очень сильно ограничивает их применение. В частности, нет сенсоров метана, изготовленных по этой технологии, невозможно применить современные технологии обработки сигнала для селективного определения концентрации СО. Поэтому представляется крайне целесообразным быстрее выход на рынок с более совершенной продукцией.

► **«Результаты применения СВС-материалов производства ЗАО НПКФ «МаВР» при ремонте тепловых агрегатов»**

*Е. С. Мойзис, ЗАО НПКФ «МаВР»*

Кратко описаны проблемы низкой стойкости футеровки тепловых агрегатов, выполненной на стандартных

Разработаны уникальная технология получения подвешенных кантилеверных структур газовых сенсоров с помощью трафаретной печати, а также комплект материалов для получения жертвенных слоев, стеклокерамических кантилеверов, микронагревателей и т. д. Изготовлены экспериментальные образцы таких устройств, продемонстрирована их механическая и электрическая стабильность. Применение дешевой толсто пленочной технологии позволяет не только получать сенсоры с уникальными характеристиками, но и значительно снизить себестоимость приборов, в которых они используются.

мертелях. Представлены новые материалы и технологии ЗАО НПКФ «МаВР», позволяющие существенно увеличить срок службы футеровки и улучшить ее теплотехнические характеристики. Описаны промышленный опыт внедрения материалов и технологий производства ЗАО НПКФ «МаВР» в разных отраслях промышленности, а также полученные результаты.

► **«3D-печать технической керамики: решения для отраслей и особенности процесса»**

*М. А. Борисова, исполнительный директор ООО «SIU System»*

В докладе были представлены: технология SLA в керамической печати; 3D-принтеры компании 3DCERAM и их особенности; стандартные материалы для печати; виды услуг.

Длительность одного доклада была ограничена 20 мин. На вопросы и дискуссию по докладу было отведено 10 мин. В обсуждении докладов и в дискуссиях приняли участие 30 человек. Участники семинара поблагодарили организаторов за предоставленную возможность встретиться специалистам разных отраслей науки и промышленности для поиска путей совместной работы. ■

Получено 30.03.21

© **В. П. Тарасовский**  
(ceram-oxide2021@mail.ru),  
2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## РАЗЛИВКЕ СТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШИБЕРНЫХ СИСТЕМ В РОССИИ — 45 ЛЕТ

Первый патент на создание шиберного затвора получил в 1885 г. американец Д. Д. Левис [1], но в тот период не существовало ни оборудования, ни огнеупоров, ни технологий для реализации предложения — автором изобретения — технологического процесса разливки металла. В 1961 г. фирма Benteler Stahlwerke (Германия) приступила к испытанию скользящего затвора на опытном оборудовании (1-т ковш). Эта же фирма в 1964 г. впервые в мире провела разливку металла через шиберный затвор. В создании затворов принял участие также изготовитель огнеупоров — фирма Stocker und Kunz. По мнению специалистов Германии, разливка стали с применением шиберных систем входит в пятерку ведущих изобретений в черной металлургии [2]. Массовое производство шиберных затворов началось в конце 70-х годов прошлого века в Японии, практически одновременно началась организация производства шиберных затворов в Европе и США. У истоков создания нового направления в разливке стали стояли швейцарская фирма Interstop, американская Flocon, японская Kurosaki.

В СССР шиберные затворы начали активно внедряться с 1973 г. Впервые разливка ста-

ли с применением шиберных систем была внедрена в 1976 г. на Новолипецком металлургическом комбинате (НЛМК). За счет замены стопорных устройств шиберными затворами комбинат получил огромный экономический эффект, связанный с возможностью внедрения новых марок металла (автолист марки 08Ю, металл для трубной промышленности марки 09Г2Ф и др.), со снижением потерь металла из-за «некрытия» стопоров, с повышением безопасности в процессе разливки металла. У истоков внедрения разливки стали с применением шиберных систем стояли С. В. Колпаков, С. З. Афонин, Н. Д. Карпов, Г. Н. Ролдугин (НЛМК), специалисты ВНИИметмаша (В. Т. Тимофеев, И. И. Зегер и другие) [3].

За создание разливочного оборудования и огнеупоров для производства металла в сталеплавильных цехах с агрегатами большой единичной мощности в 1978 г. директору НЛМК С. В. Колпакову и нескольким специалистам (О. Л. Бондаренко, А. М. Поживанову, Н. Д. Карпову, Ю. Г. Савватееву, А. Т. Чемерису), а также специалистам в области огнеупоров: Д. И. Гавришу, начальнику ВПО «Союзогнеупор», И. В. Григорьеву и В. К. Стурману — директору и начальнику ЦЗЛ

Внуковского завода огнеупорных изделий (ВЗОИ), А. К. Карклиту, директору Всесоюзного государственного института научно-исследовательских и проектных работ огнеупорной промышленности, — была присуждена Государственная премия СССР в области техники.

Благодаря внедрению шиберных затворов усилилось влияние лабораторий службы огнеупорных материалов на техническое развитие большинства крупных металлургических предприятий. За период совершенствования разливки стали с применением шиберных систем сформировалась большая группа квалифицированных специалистов по службе огнеупоров. Среди них: Э. А. Вислогузова (НТМК), В. Г. Овсянников (ММК), А. В. Пресняков (ЗСМК), Г. И. Шуляков (НЛМК), С. Г. Просви́ров (ОЭМК) и другие. Знание специфики собственного металлургического производства позволяло этим специалистам совместно с производителями огнеупоров обеспечить их быстрое и эффективное внедрение [4]. В развитии нового способа разливки стали можно выделить 4 этапа.

### ЭТАП 1 — создание разливки стали с применением шиберных систем и период экстенсивного развития (1976–1990 гг.)

На этом этапе конструировали шиберные затворы, разрабатывали технологии разливки стали, подбирали необходимые огнеупоры, создавали системы организации производства и внедрения разработок в металлургии. Силами металлур-



В. А. Кононов  
E-mail: kvant2404@mail.ru

гических предприятий в России было изготовлено большое количество конструкций шибберных затворов «жесткого» типа с болтовым или пружинным сжатием.

Характерные особенности этапа 1:

- огромные темпы внедрения нового способа разливки стали. С 1976 по 1985 г. фактически все крупные металлургические предприятия СССР были переведены на новый способ разливки. В стране было организовано необходимое производство огнеупорных изделий и материалов для обеспечения разливки. В 1985 г. СССР занял 1-е место в мире по выплавке стали (152 млн т), опередив лидеров мирового производства металла — Японию и США;

- при жестком планировании объема выплавки стали не было жесткой технической политики. Каждое металлургическое предприятие создавало свою собственную конструкцию шибберного затвора. Было разработано и внедрено 49 конструкций затворов с незначительными различиями в размерах отдельных частей. Это приводило к повышенным затратам у смежников и перебоям в производстве огнеупоров с невыполнением графика поставок;

- низкий уровень качества создаваемых шибберных систем. Шибберные затворы и запасные части к ним изготавливали во вспомогательных ремонтных цехах металлургических предприятий. Находясь в структурном подчинении в составе своего крупного предприятия, эти небольшие цехи поставляли сравнительно дешевые шибберные затворы, разработанные заводскими конструкторами. Преимущества этих подразделений — быстрая поставка продукции при аварийных ситуациях, тесные связи с руководством и обслуживающим персоналом головного предприятия. Однако отсутствие специализированных проектных органи-

заций и оборудования, которым обладали только специализированные машиностроительные предприятия, не позволяло получать высокий уровень качества шибберных затворов. Стойкость шибберных затворов жесткого типа на большинстве предприятий составляла 50–80 разливок;

- новый способ разливки внедряли в основном на крупных металлургических предприятиях, которые имели сталеразливочные ковши вместимостью 50–350 т и установки МНЛЗ. Для предприятий с небольшими ковшами (5–50 т) не были разработаны небольшие по размерам затворы и огнеупоры;

- ведущими разработчиками шибберных систем в мире являлись швейцарская фирма Interstop, американская Flocop и японская Kurosaki. В большинстве стран государство активно поддерживало отечественных разработчиков шибберных систем и огнеупоров [5].

## **ЭТАП 2 — развал СССР и экономические кризисы (1990–2010 гг.)**

В начале этого этапа в СССР началось строительство металлургических заводов с участием зарубежных фирм. Были построены Белорусский металлургический завод (БМЗ) в 1985 г. и Волжский трубный завод (ВТЗ) в 1987 г. При их строительстве были приобретены зарубежные шибберные затворы и огнеупоры для разливочного узла. Плиты для шибберных затворов имели металлическую оболочку и гарантированную стойкость 2 плавки. Из-за отсутствия отечественных металлических оболочек БМЗ был вынужден перейти на сборку плит с помощью мертеля, в результате чего многие преимущества поставленной по импорту технологии и продукции были утрачены [6]. Аналогичная ситуация возникла с заменой продукции итальянской фирмы Sanac на

продукцию ВТЗ; оболочки для плит пытались создать местные специалисты.

Затем произошел развал СССР, и многие металлургические предприятия стали ведущими предприятиями своих стран. В экономике Украины металлургия в 1990 г. обеспечивала 11 % ВВП. В 2000 г. после падения ВВП металлургия обеспечивала 27,4 % ВВП, а доля металлургии в объеме производства составляла 40 % валютных поступлений. К сожалению, к 2020 г. эта доля снизилась до 2,3 %, и вся металлургия страны в настоящее время находится в упадке.

Характерные особенности этапа 2:

- попытки координации со странами СЭВ в области изготовления шибберных затворов. В начале этого этапа по программе СЭВ в Румынии было организовано производство «жестких» затворов (200 шт.) для некоторых предприятий СССР. В связи с развалом СССР поставки этих уже морально устаревших конструкций прекратились. Попытки МЧМ СССР организовать централизованное изготовление шибберных затворов на машиностроительных предприятиях России закончились безрезультатно;

- улучшение конструкции затворов с использованием новых элементов. Были созданы затворы типа «книжка», в которых начали использовать упругие элементы. Вместо серийных сварных конструкций применяли литые модели. Для создания усилия сжатия вместо болтов начали применять витые, тарельчатые или газонаполненные пружины. Изменение конструкции затворов способствовало повышению их стойкости до 500 плавков и создало условия для более безопасного обслуживания с сокращением сроков замены огнеупоров;

- создание затворов для малой металлургии и литейной промышленности. Созданная компания «Шиббер» привлекла специалистов-конструкторов

из ВПК (А. А. Алпатов) для конструирования шибберных систем для малой металлургии. Первый в России современный затвор типа «книжка» с пружинными витыми элементами был разработан ОАО «Шиббер» и внедрен в 1998 г. в мартеновском цехе металлургического завода «Петросталь» (Кировский завод, Санкт-Петербург). Затем в 2002 г. на современный шибберный затвор было переведено ЗАО «Южно-Уральские машиностроительные заводы». Большую лепту во внедрение нового затвора конструкции РУС-60 с упругими элементами тарельчатого типа внес главный металлург предприятия И. В. Судоргин [3]. В 2003 г. на разливку стали с применением затвора конструкции РУС-60 был переведен металлургический завод им. А. К. Серова. В 2003 г. был создан затвор конструкции РУС-40 для 5–30-т ковшей, который был внедрен на металлургическом заводе «Серп и Молот», на Оскольском заводе металлургического машиностроения (2004 г.), на предприятии «Русполимет» (2012 г.);

– массовое закрытие отдельных металлургических предприятий из-за многочисленных кризисов. Многие небольшие металлургические предприятия длительное время пытались выжить на существующем рынке, однако даже внедрение современных шибберных затворов не помогло улучшить ситуацию. Были закрыты металлургические заводы «Серп и Молот», Сулинский (Ростовская обл.), Чусовской (Пермский край) и др.

### **ЭТАП 3 — глобализация рынка и частичная стабилизация отечественного производства (2010–2021 гг.)**

За этот период в России было построено несколько мини-металлургических заводов с современной технологией разливки стали. На предприяти-

ях были внедрены шибберные затворы ведущих западных производителей с огнеупорами европейского и китайского производства. На этом этапе произошла глобализация мирового рынка, началось активное проникновение в Россию ведущих производителей шибберных систем. В настоящее время зарубежные шибберные затворы работают на 24 ведущих металлургических предприятиях России.

Расширение импорта было обусловлено следующими факторами:

- предоставлением европейскими банками кредитов для реконструкции металлургических предприятий России. Обязательным условием контракта являлась гарантия последующей закупки у зарубежного производителя в течение 1–3 лет не только шибберных затворов, но и огнеупорных изделий;

- предоставлением полного комплекта услуг и внедрением шибберной системы «под ключ» с поставкой шибберных затворов, огнеупоров для разливочного узла, гидравлического привода и проведением пусконаладочных услуг. Для оперативного предоставления услуг зарубежные фирмы привлекали квалифицированных специалистов из стран СНГ (ММЗ, БМЗ и др.) с опытом работы с шибберными системами.

Характерные особенности этапа 3:

– высокий технический уровень предлагаемых разработок. До 2000 г. зарубежные фирмы предлагали технически устаревшие конструкции шибберных затворов, после 2000 г. начали предлагать самые передовые разработки.

Компания RHI Magnesita Interstop AG поставляет на российский рынок шибберные затворы конструкции CS; затвор последнего поколения конструкции S внедрен на предприятии «Тулачермет» в конце 2018 г.;

– использование компьютерных технологий для проектирования и создания шибберных затворов. Один из лидеров рынка шибберных затворов — корпорация Vesuvius, которая использует в процессе создания затворов современные цифровые технологии и математические методы. С помощью компьютерных технологий были разработаны шибберные затворы LG21–LG24. Исследования в области оптимизации формы плиты для шибберного затвора провела компания RHI Magnesita Interstop AG. На основе этих исследований был разработан шибберный затвор конструкции S.

В настоящее время для разработки шибберных систем работают более 30 фирм из 15 стран. На рынке шибберных систем появились новые лидеры, которые контролируют определенную часть рынка. Корпорация Vesuvius вышла на рынок в начале 2000 г. и, практически поглотив фирму «Флокон», стала основным конкурентом ведущих производителей (Interstop, Krosaki и др.). В 2011 г. австрийская группа RHI приобрела 100 % акций Interstop. Вместе с корпорацией Vesuvius они практически контролируют более 85 % рынка шибберных затворов. К ведущим фирмам можно отнести Krosaki Harima и Shinagava Refractories Co. (Япония), Knollinger (Германия), Sirma и Sanac (Италия), Deguisa (Испания), Intermetal Slide Gate System (Индия), DRG Comercial de Refractorios, Ltd (Бразилия) и российские компании «Шиббер» и НПП «Вулкан-ТМ» (рис. 1).

Компания «Шиббер», созданная в 1993 г., производит в основном затворы конструкций РУС-60М и РУС-40М для ковшей малой и средней вместимости и в настоящее время осуществляет серийные поставки продукции более чем 25 металлургическим и литейным предприятиям России. Основные элементы шибберных затворов изготавливают на отечественных литей-

ных предприятиях, обработку производят на специализированных предприятиях, удовлетворяющих требованиям современного машиностроения. Изготовление, наладку и «холодное» опробование затворов на специальных стендах осуществляет фирма «Руста» (г. Тула), которая занимается также обработкой шибберных затворов на машиностроительных предприятиях и изготовлением гидравлического оборудования.

Установка шибберных затворов у потребителя и отработка технологии разлива проводятся при участии специалистов компании «Шибер». Большой вклад в развитие шибберных систем внесли специалисты компании: А. А. Алпатов, С. М. Губенко, В. А. Кононов, Л. М. Сафронова, И. И. Кузнецов, Н. В. Кононов, Н. С. Кулюкин, Б. В. Раков, Р. Ф. Файрушина и другие. При внедрении и поставке продукции компания «Шибер» активно работает с отраслевыми институтами (МИСиС, РХТУ имени Д. И. Менделеева, СПбГТИ (ТУ) и др.). Современные шибберные затворы производит также НПП «Вулкан-ТМ», созданное в 1997 г. на базе тульского филиала ОАО «Шибер». На предприятии работают квалифицированные специалисты: В. И. Золотухин, А. Г. Головкин, Е. И. Гордеев и другие; некоторые из них стали кандидатами наук;

– разработка перспективных полностью автоматических затворов. Ведущий производитель шибберных затворов Interstop создает для Швеции полностью автоматизированную систему обслуживания ковшевого станда (очистка канала, замена плит и стакана, закрытие затвора при выходе из строя плиты шибберного затвора, установка гидроцилиндров и др.), а также автоматизированную систему, основным узлом которой является стандартный промышленный робот.

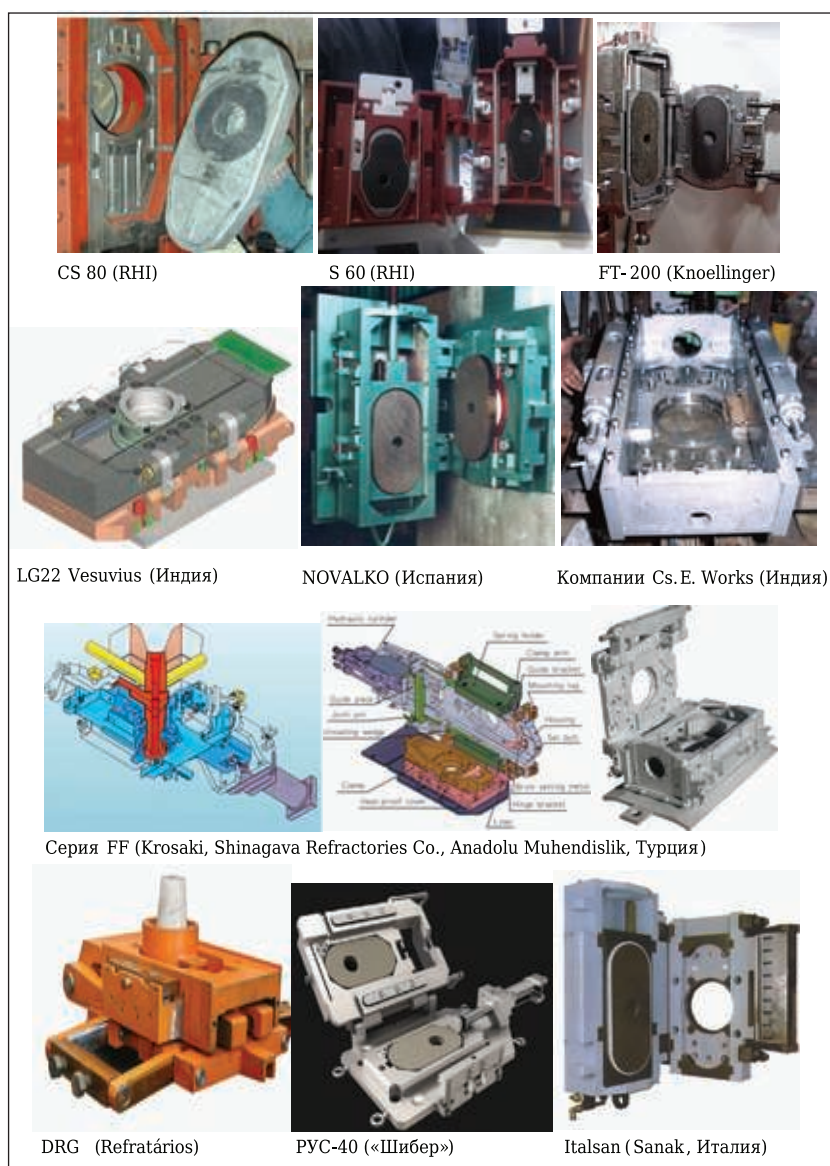


Рис. 1. Современные шибберные затворы ведущих фирм

### РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ ДЛЯ ШИББЕРНЫХ ЗАТВОРОВ ЗА 45 ЛЕТ

Разливка стали с применением шибберных систем оказала огромное влияние на развитие всей огнеупорной промышленности России и значительно усилила авторитет огнеупорщиков у потребителя. При изготовлении керамики для шибберных затворов впервые начали применяться технологии других отраслей (пропитка плит шибберных затворов, алмазное шлифование, сверление и т. д.). Были внедрены современные методы нераз-

рушающего контроля качества плит, обеспечивающие отбраковку изделий по показателям разнородности структуры, наличия посторонних включений и др.

В процессе развития разливки стали с применением шибберных систем в СССР можно выделить несколько этапов развития производства огнеупоров. Перевод отечественной металлургии на современные методы разливки стали потребовал создания специализированных огнеупорных производств. Отсутствие на первом этапе технологии и

оборудования для производства потребовало консолидации усилий разных отраслей. Общее руководство процессом внедрения огнеупоров для новой технологии разливки стали было возложено на Министерство металлургии и ВПО «Союзогнеупор» (Д. И. Гавриш, Н. Ф. Бугаев, Н. А. Сидоренко и другие).

На этапе 1 (1976–1990 гг.) происходили разработка технологий огнеупоров, организация производства и внедрение разработок на металлургических предприятиях.

- С учетом территориального расположения объектов металлургии и наличия технического потенциала были определены огнеупорные предприятия, занимающиеся производством изделий для разливки стали через шибберные системы. Основным производителем комплекта огнеупоров (плиты и стаканы) являлось ведущее предприятие страны — комбинат «Магнезит», существующие мощности которого могли обеспечить продукцией большинство металлургических предприятий. Для разработки технологии плит головным был выбран Внуковский завод огнеупорных изделий (ВЗОИ), у которого были квалифицированные кадры и более оперативные возможности внедрения плит у основного заказчика — НЛМК. Сначала началась отработка технологии на ВЗОИ, а затем быстрая передача ее элементов на комбинат «Магнезит».

- На ВЗОИ в 1974 г. был организован новый цех по производству плит периклазового состава. Большой вклад в создание цеха и его развитие внесли И. В. Григорьев, В. К. Стурман, В. А. Кононов, Г. А. Кадилов, Л. В. Беседина, Н. П. Фещенко, А. К. Савкин и другие. Специалисты завода перерабатывали конструкцию типовых плоскошлифовальных станков марок ЗБ722 и ЗД756 и начали обрабатывать на них с помо-

щью алмазного инструмента плиты; специальные алмазные круги были разработаны заводом совместно с ВНИИАлмазом. Для обжига плит были сконструированы собственные периодические печи с температурой обжига до 1750 °С. Даже в период интенсивного роста производства и массового внедрения огнеупорных изделий для шибберных систем на первом месте было качество продукции. Первые плиты были изготовлены в 1974 г. и поставлены на НЛМК. Первые ковшевые стаканы и стаканы-коллекторы для испытаний изготовил в 1974 г. комбинат «Магнезит». Производство плит на ВЗОИ было отмечено в 1977 г. Государственным знаком качества СССР.

- Комбинат «Магнезит» выделил участок в ЦМИ-2 по производству плит для шибберных затворов на основе собственного плавленного периклаза. На действующих мощностях было организовано производство ковшевых стаканов и стаканов-коллекторов. Дополнительно были организованы мощности для получения плавленного периклаза. Большой вклад в создание производства огнеупоров для шибберных затворов внесли К. В. Симонов, В. В. Загнойко, А. М. Чукай, О. Ф. Шатилов, В. Н. Коптелов, О. Ф. Фролов и другие).

- Семилукскому огнеупорному заводу (СОЗ) было поручено организовать производство плит высокоглиноземистого состава. Внедрение разработок производилось под руководством В. И. Энтина, Г. Е. Карася и Н. М. Анжеурова. Специалисты Всесоюзного института огнеупоров (ВИО) Е. А. Шерман и А. Е. Жуковская предложили создать технологию производства муллитокорундовых плит из высокоглиноземистого шамота с содержанием  $Al_2O_3$  более 90 %. В состав плит вводили модифицирующие добавки ( $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  и др.), что позволи-

ло повысить качество плит и обеспечить разливку рельсовой стали на НТМК.

Разработка технологии огнеупоров для шибберных затворов была поручена специалистам ВПО; была создана специальная лаборатория во главе с А. А. Кортелем [7]. В создании плит на основе плавленного периклаза принимали участие А. А. Кортель, А. Л. Дурмашкин, Л. Я. Фридман, Л. А. Рейнов, А. Р. Николаев и другие, в разработку технологии плит высокоглиноземистого состава основной вклад внесли А. Е. Жуковская, Е. А. Шерман, И. И. Козелкова и другие.

В процессе внедрения впервые в СССР создавались творческие коллективы из представителей заказчика, ученых и производителей огнеупоров. Например, во внедрении технологии производства плит для шибберных затворов на НЛМК активно участвовали специалисты огнеупорной лаборатории: В. Н. Курдюков, В. Д. Рязанцев, О. И. Жаркова, Л. Г. Тюшева и другие. Процесс внедрения плит проходил практически круглосуточно, что позволило на раннем этапе оперативно устранять отдельные недоработки.

В 1976–1980 гг. начался перевод большинства предприятий черной металлургии на разливку стали с применением шибберных систем; появился ажиотажный спрос на огнеупорные изделия. Окончательное внедрение новой технологии разливки стали закончилось в конце 1984 г. Для выплавки 163 тыс. т металла в 1988 г. в СССР было произведено 15200 т огнеупорных плит. Удельный расход плит в 1988 г. превышал 100 г/т стали. Однако ассортимент плит был ограниченным: в отличие от развитых стран в СССР для разливки всех марок металла предлагались плиты в основном из плавленного периклаза.

В период 1985–1990 гг. особое внимание развитию раз-

ливки стали с применением шибберных систем уделяли специалисты ВПО «Союзогнеупор» Ю. Д. Сагалевич, Н. П. Скрыбин, В. Д. Шедогубов, В. А. Кононов и руководители комбината «Магнезит» Я. Г. Гапонов, Е. П. Мезенцев и другие.

Характерные особенности этапа 1:

- огромные темпы роста производства огнеупоров для разливки (от 42 т в 1976 г. до 15200 т в 1984 г.);

- ограниченность ассортимента производства плит с преобладанием изделий периклазового состава;

- отсутствие унификации производства плит (49 типоразмеров);

- активное участие металлургов во внедрении многих разработок [8].

На этапе 2 (1990–2010 гг.) изменения, связанные с «перестройкой» страны и распадом СССР, оказали негативное влияние на развитие новой технологии разливки стали. После ввода в эксплуатацию мини-заводов (БМЗ и Волжского трубного завода) огнеупорные предприятия не смогли обеспечить современный уровень качества плит из-за отсутствия металлических оболочек, которые стали обязательным элементом плит и стаканов-коллекторов. Огнеупорные предприятия не справлялись с изготовлением плит разных конструкций шибберных затворов, которые массово создавали металлургические предприятия без согласования с производителями огнеупоров. ВПО «Союзогнеупор» сумело в трудной борьбе с металлургами провести унификацию типоразмеров плит. В реальном производстве остались 10 типоразмеров плит вместо 49 видов плит. Это снизило количество дорогостоящих пресс-форм и способствовало улучшению экономического положения огнеупорных предприятий [9].

В период 1990–2010 гг. Россия сильно отстала от передовых стран в разливке стали с применением шибберных систем. За рубежом уже создали углеродсодержащие огнеупоры многократного применения. Эпидемия кризисов в России (1998 и 2008 гг.) практически привела к развалу огнеупорной промышленности страны. После приватизации новые собственники предприятий не вкладывали в их развитие никаких инвестиций, в результате чего из 16 предприятий отрасли перестали работать 10. Прекращено производство плит на ВЗОИ и СОЗ; прекратил существование Санкт-Петербургский институт огнеупоров (бывший ВИО). Часть сотрудников, несмотря на противодействие хозяев и бегство ведущих специалистов в другие организации, продолжили свою деятельность под эгидой Инженерного центра СПБИО (специалисты центра А. Е. Жуковская и И. Г. Козелкова пытались помочь находившемуся в стадии банкротства СОЗ в создании технологии корундографитовых плит со стойкостью 2–3 плавки). УкрНИИО стал принадлежать Украине, а от ВостИО осталось несколько подразделений, связанных с обслуживанием огнеупорных предприятий Урала. Отрасль лишилась научного и технологического обслуживания.

Характерные особенности этапа 2:

- отсутствие инвестиционной политики у большинства новых владельцев приватизированных огнеупорных предприятий;

- практическое прекращение совместной технической политики огнеупорных и металлургических предприятий в области шибберных систем;

- отставание в разливке стали по новой технологии от ведущих стран.

На этапе 3 (2010–2021 гг.) на отечественном рынке остался

единственный производитель керамики для шибберных затворов — комбинат «Магнезит». К сожалению, ассортимент плит, производимых лидером огнеупорного производства России, имеет ограниченное применение и может эффективно использоваться только для разливки ответственных марок стали. Стойкость плит 1–2 плавки, несмотря на поставку плит в металлических оболочках. Предприятие за счет наличия в Китае нескольких совместных предприятий начало активно закупать китайские плиты. Неплохой результат получил комбинат от совместной работы с германской фирмой Knoellinger по обеспечению плитам ЗМК. Однако на комбинате для производства плит имеются собственные мощности, которые можно было бы без больших затрат использовать для создания собственного производства современных корундографитоцирконовых плит после проведения небольшой реконструкции и необходимых НИР.

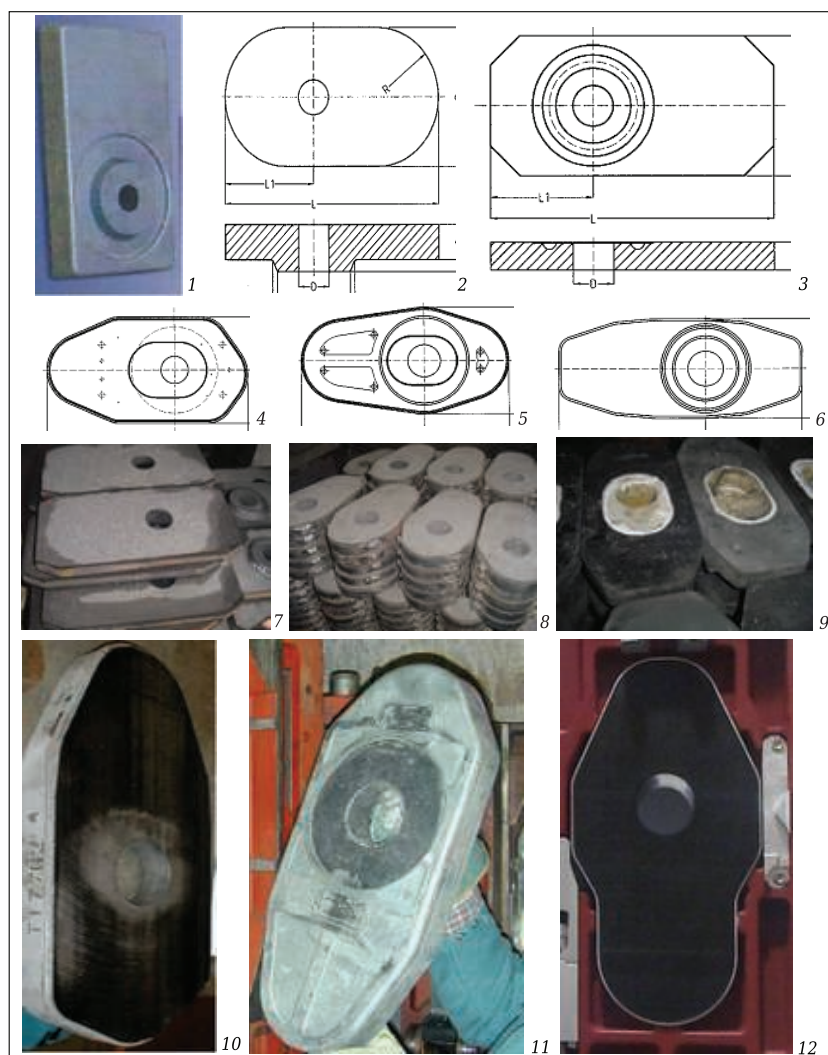
Кризис в экономике многих стран активизирует ведущие зарубежные фирмы на рынке России. На многих металлургических предприятиях страны уже внедрены импортные шибберные затворы и огнеупоры. Даже компании RHI Magnesita Interstop AG и Vesuvius осуществляют поставки плит из Китая.

Характерные особенности этапа 3:

- активное внедрение зарубежных шибберных затворов ведущих фирм на предприятиях России;

- поставка зарубежных плит из Китая на большинство металлургических предприятий;

- улучшение качества поставляемых зарубежных плит (корундографитоцирконовых и др.) за счет использования непосредственными производителями современных технологий;



**Рис. 2.** Эволюция формы плит для шиберных затворов: 1 — плита прямоугольная; 2 — овальная с выступающим фальцем; 3 — со скошенными углами; 4 — в оболочке с вкладышем из  $ZrO_2$ ; 5 — в оболочке со скругленными углами и вкладышем из  $ZrO_2$ ; 6 — в оболочке со скошенными скругленными углами; 7 — со скошенными углами в металлическом бандаже; 8 — в оболочке формы «капелька» с подводом аргона; 9 — со скошенными углами и вкладышем из  $ZrO_2$ ; 10 — в оболочке фирмы Vesuvius; 11 — в оболочке фирмы Interstop для затвора CS; 12 — в оболочке фирмы Interstop для затвора S

– поставка плит современной формы («капелька», «гроб», со скошенными закругленными углами и др.) в металлических оболочках (рис. 2).

Разливка стали с применением шиберных затворов длительное время является локомотивом прогресса и обеспечивает развитие огнеупорной промышленности. В настоящее время внедряются новые раз-

работки, связанные с развитием нанотехнологий, внедрением новых композиционных материалов и использованием плазменных технологий. Однако благодаря заложенному в годы СССР потенциалу предприятий и появлению новых специалистов с современным мышлением процесс развития огнеупоров для разливки стали в России продолжается.

## Библиографический список

1. **Кононов, В. А.** Основные направления развития шиберных систем в металлургии / В. А. Кононов, А. А. Алпатов // Бюл. Черная металлургия. — 2006. — № 7. — С. 53–59.
2. **Бааске, А.** Огнеупорные материалы: разработки, тенденции, доступность / А. Бааске, Д. Дюберс, Р. Фандрих [и др.] // Черные металлы. — Сентябрь 2011. — С. 33.
3. **Кононов, В. А.** Разливка металла через современные шиберные затворы / В. А. Кононов, А. А. Алпатов, Н. В. Кононов [и др.] // Сталь. — 2002. — № 3. — С. 54–56.
4. **Kononov, V. A.** Modern slide valve systems for steel casting / V. A. Kononov, A. A. Alpatov // Refract. Ind. Ceram. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 201–203.
5. **Кононов, В. А.** Современные шиберные системы для разливки стали / В. А. Кононов, А. А. Алпатов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 15–17.
6. **Скрябин, Н. П.** Огнеупоры: спад перед подъемом / Н. П. Скрябин, В. А. Кононов // Металлы Евразии. — 2000. — № 2. — С. 58.
7. **Кононов, В. А.** Основные направления развития шиберных систем в металлургии / В. А. Кононов, А. А. Алпатов // Бюл. Черная металлургия. — 2006. — № 7. — С. 53–59.
8. **Кононов, В. А.** Development of a method for unfired periclase composite plates for steel teeming ladle gate valves / V. A. Kononov, S. I. Nikolayuk, V. K. Sturman, N. G. Aleinikov // Refractories. — 1984. — Vol. 25, № 5/6. — P. 357–359.
9. **Кононов, В. А.** Разработка технологии периклазовых составных плит для шиберных затворов сталеразливочных ковшей / В. А. Кононов, С. И. Николаюк, В. К. Стурман, Н. Г. Алейников // Огнеупоры. — 1984. — № 6. — С. 32–34.
10. **Кононов, В. А.** Конкуренция на рынке производства огнеупоров / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5. — С. 71–74.
11. **Сагалевиц, Ю. Д.** Состояние и перспективы развития производства новых эффективных видов огнеупорных изделий / Ю. Д. Сагалевиц, В. А. Кононов // Огнеупоры. — 1990. — № 5. — С. 1–6. ■

Получено 30.03.21

© В. А. Кононов, А. А. Алпатов, Н. В. Кононов, Б. В. Раков, 2021 г.

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загруженными надписями. На графики желательнее не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.
- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
  - **Список ресурсов**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
  - **Политика в отношении исследовательских данных**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.
  - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.
- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.
  - **List of Repositories**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
  - **Research Data Policy**  
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used. Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.
  - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

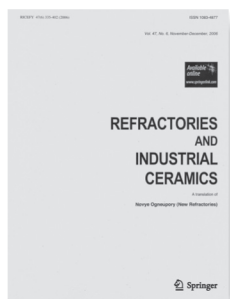
## ВНИМАНИЕ!



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

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

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



Редакция

## ABSTRACTS

UDC 666.762.8:669.162.212

### **The end of the era of the working carbon lining of the blast furnace metal receiver?**

Dzermejko A. J. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 72–87.

This paper describes «pumped hearth» product technology, lining configuration considerations and the value/benefits derived from the application of sol-gel bonded, Metpump brand pumpables as compared to conventional carbonaceous linings, which as «pumped hearth» utilization success experience continues to grow, could ultimately portend the end of carbonaceous hearth wall working linings and the CO<sub>2</sub> that's generated during their manufacture. Ill. 17. Ref. 7. Tab. 2.

**Key words:** blast furnace (BF), hearth, flask, working lining layer, relining, chemical corrosion, skull, sol-gel bonded, shotcreting, carbon lining.

UDC 666.762.4.046.512.002.2

### **Fused-cast chrome-containing refractories and prospects for their industrial production**

Sokolov V. A., Gasparyan M. D. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 88–93.

Information is given on various types of fused-cast chrome-containing refractories — chromalumozircon and chromium spinelids. It is shown that the chromium spinelids refractories HPL-85 and HMG are at the same level with the ceramic refractories made of chromium oxide in terms of corrosion resistance in melts of alkali-free borosilicate glass E, mineral wool, basalt fiber, etc. The problems of the presence and formation of hexavalent chromium in the production of chrome-containing materials are discussed. It is shown that the production of fused-cast chrome-containing refractories is possible under safe production conditions. The necessity of creating an industrial production of fused chromium-containing refractories based on domestic developments, taking into account the best foreign achievements, is noted. Ill. 7. Ref. 17. Tab. 3.

**Key words:** fused-cast chrome-containing refractories, chromalumozircon refractories, chromium spinelids refractories, electric arc furnace, corrosion resistivity, glass E, mineral wool, basalt fiber, hexavalent chromium, ecological safety.

UDC 622.349.2-121:666.974.62

### **Production of fine-ground aluminas NK-Alumina 11 and NK-Alumina 14 for low-cement refractory castables**

Kuzin V. I., Zubashchenko R. V., Timoshenko D. A., Trubitsyn M. A. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 94–97.

The characteristics of fine-ground aluminas NK-Alumina 11 and NK-Alumina 14, developed in JSC «PKF «NK», for low-cement refractory castables are presented. It is shown that the quality indicators of the developed

aluminas are not inferior to foreign analogues. Ill. 1. Ref. 13. Tab. 1.

**Key words:** unshaped refractories, alumina, microsilica, low-cement refractory castable (LCC).

UDC 662.741.323:662.998-494]:621.1.016.4

### **Features of thermal operation of bath regenerative furnaces for production of mineral melt**

Matyukhin V. I., Matyukhina A. V., Koch E. G. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 98–103.

The most common in the production of fibrous thermal insulation using fine raw materials (up to 10–15 mm) or fragile easily crumbling rocks are bath furnaces. Their operation at horseshoe-like movement of gases in working space is characterized by considerable unevenness of temperature field of liquid bath due to limited range of gas flares. The combustion of natural gas in the working space of the furnace is carried out with a high coefficient of air consumption with the complete absence of chemical malaise. As flue gases are transported from the regenerator to the pipe, the number of suckers increases by 44,85 %. The exhaust gases from the regenerator are characterized by a relatively high temperature of 570–600 °C and a significant heat reserve up to 2022,09 kW, which requires their further disposal. The thermal efficiency of the regenerative furnace bath is 39,04 %. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 5.

**Key words:** bathroom regenerative oven, mineral melt, unevenness of temperature field, thermal efficiency.

UDC 666.762.36+666.762.11]:[621.746.329:66.043.1

### **Suppression of decarbonization and resource characteristics of carbonated spinel-corundum refractories in steel-ladle lining**

Suvorov S. A., Shevchik A. P., Kozlov V. V., Arbuzova N. V. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 104–112.

Experimental studies of changes in the pore structure and physical and technical properties of carbonated spinel-corundum refractories under different conditions of decarbonization and the formation of a protective regulatory layer on their hot surface, suppressing decarbonization of the refractory material and mass transfer between the lining and the flow of slag melt, are presented. The results of industrial tests of carbonated spinel-corundum refractories in the working layer of the lining of a 400-ton steel-ladle lining, as well as the topography and consumption specific coefficients of refractories for the functional zones of the ladle lining, the amount of refractory destruction products of the lining during its operation are considered. Ill. 6. Ref. 16.

**Key words:** carbonated spinel-corundum refractories, porous structure, decarbonization, regulatory inhibition, mass transfer, specific lining consumption coefficient, steel-ladle lining, coefficients for lining functional zones.

UDC 666.974.2:666.76

**Cement free refractory castable. Part 8. Features of the structure, sintering and mullitization of high-alumina matrix systems**

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 113–125.

The mechanism of contact interactions between a sintered matrix system and a volume-permanent (unsintered) aggregate in refractory castables is considered. On this basis, the possible types of crack development in them and the nature of crack formation are presented. In most cases, a non-shrink matrix structure is optimal for a CFRC. On the example of high-alumina or corundum ceramic concretes obtained using matrix systems based on HCBS in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  system, the possibilities of obtaining CFRC with a high degree of volume constancy are shown. This effect is achieved due to the course of the mullitization process, accompanied by growth that compensates for shrinkage. Ill. 9. Ref. 45.

**Key words:** cement free refractory castables (CFRC), ceramic castable, HCBS, matrix system, aggregate, shrinkage, growth, volume constancy, thermal expansion (TE), dilatometry.

UDC 666.762.1-127.017:536.21

**Influence of technological factors on the thermal conductivity of lightweight refractories**

Urazaeva E. M., Rumi M. Kh., Nurmatov Sh. P., Irmatova Sh. K., Fayziev Sh. A., Mansurova E. P., Zufarov M. A. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 126–131.

Information on the thermal conductivity of highly porous refractory specimens obtained using kaolins, clays, burnable, sintering additives, and foam is presented. The data on the properties of samples of lightweight refractories obtained by different methods are analyzed. The emphasis is on the combination of thermal insulation and strength properties of the samples. Achieved thermal conductivity of foam samples of 0,37 W/(m·K) at 650 °C in combination with a satisfactory compressive strength of 3,8 MPa. Ill. 6. Ref. 9. Tab. 2.

**Key words:** thermal conductivity, lightweight refractories, kaolin clays, rusk clays, burnout additive, expanded polystyrene (PS), foam method, porosity.

UDC 666.3:620.22-419.8]:[678.027.39:536.46

**Preparation by SHS-extrusion method of compact ceramic materials based on the Ti–B system, modified with nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles**

Bolotskaya A. V., Mikheev M. V., Bazhin P. M., Stolin A. M., Titova Yu. V. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 132–135.

Compact ceramic materials based on the Ti–B system modified with 5 wt. % of nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles. The

results of studies of the structure, phase composition, and physical and mechanical characteristics of the materials obtained are presented. It is shown that the addition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  promotes the formation of new phases, in particular, titanium diboride and nitride in the final product. It was found that the introduction of modifying nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles into the initial charge leads to an increase in hardness and microhardness by 15–20 %, as well as to an increase in crack resistance by 1,5 times in comparison with unmodified samples. Ill. 2. Ref. 18. Tab. 2.

**Key words:** compact ceramic materials, modification, nanosize particles, SHS-extrusion, SHS-Az.

UDC 666.3:546.28'171].017:534.2

**Resonant ultrasound spectroscopy of silicon carbide ceramics SiC–AlN**

Pashuk E. G., Kardashova G. D., Khalilov Sh. A. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 136–140.

The paper discusses the possibility of using resonant ultrasonic spectroscopy (RUS) as a source of information for the physics and technology of obtaining silicon carbide ceramics by the example of samples of the composition SiC – 25 % AlN, obtained by the method of spark plasma sintering. The possibility of obtaining a complete set of elastic moduli ( $EM$ ) of samples with an error of less than 1 % is shown. At the same time, the requirements for surface quality are significantly reduced. The revealed functional relationship between  $EM$  and porosity makes it possible to create a non-destructive method of porosity control and calculate the elastic moduli at zero porosity (i. e., the elastic modulus of the ceramic matrix  $EM_0$ ). Comparison of  $EM_0$  samples obtained at different parameters of the technological process allows determining their optimal values. Ill. 2. Ref. 28. Tab. 2.

**Key words:** resonant ultrasound spectroscopy, SiC–AlN ceramics, elastic modulus, spark plasma sintering.

UDC 666.3:532.526.75].017:621.9.048.6

**Sensitivity of a vibroacoustic signal to a change in the state of the surface layer of ceramics during friction**

Kuzin V. V., Kozochkin M. P., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. // New Refractories. — 2021. — No 5. — P. 141–146.

The high information content of the vibroacoustic signal in the frequency range of 10–16 kHz to the change in the state of the surface layer of the ceramic sample during frictional interaction with the steel disk was established. The results obtained indicate the possibility of using vibration diagnostics systems for monitoring the state of ceramic parts during operation and field tests. Ill. 4. Ref. 11.

**Key words:** ceramics, vibroacoustic (VA) signal, surface layer (SL), root mean square value (RMS) of vibration acceleration, frictional interaction (FI), wear, destruction.

**22–25 марта  
2021**

Россия,  
Москва,  
ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»



# Мир стекла

**ПРОИЗВОДСТВО • ОБРАБОТКА • ПРИМЕНЕНИЕ**

22-я международная  
выставка стеклопродукции,  
технологий и оборудования  
для изготовления  
и обработки стекла

Организатор: АО «ЭКСПОЦЕНТР»

При поддержке Министерства  
промышленности и торговли РФ

Под патронатом ТПП РФ

**[www.mirstekla-expo.ru](http://www.mirstekla-expo.ru)**

Реклама 12+



МИНПРОМТОРГ  
РОССИИ



 **ЭКСПОЦЕНТР**