



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- 
- ▲ **Огнеупоры в тепловых агрегатах**
 - ▲ **Производство и оборудование**
 - ▲ **Теплотехника**
 - ▲ **Научные исследования и разработки**
 - ▲ **Изобретения**

9

СЕНТЯБРЬ 2015

MosBuild

Главная строительная и
интерьерная выставка России

5–8 апреля 2016

Россия, Москва
ЦВК «Экспоцентр»

www.mosbuild.com

MosBuild 

Организатор



РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АБРАМОВ Е. П.
 ГРИШПУН Е. М.
 ДИБРОВ И. А.
 ЗАЙЦЕВ В. А.
 ЗАКАРЯН О. К.
 ИВАНУШКИН А. Г.
 ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
 ЛУКЬЯНОВ В. Б.
 МОЖЖЕРИН В. А.
 ОДЕГОВ С. Ю.
 САРЫЧЕВ В. Ф.
 СКОРОХОДОВ В. Н.
 ЭНТИН В. И.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КРАСНЫЙ Б. Л.**
 Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

АКСЕЛЬБРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.
АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.
БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
БУРАВОВ А. Д.	ПОМОРЦЕВ С. А.
ВЕРЕЦАГИН В. И.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВИКУЛИН В. В.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ГУРИН А. А.	СИЗОВ В. И.
ДАВЫДОВ С. Я.	СМИРНОВ А. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОВ В. Н.
ДРУЖИНИН Г. М.	СОКОЛОВ В. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУВОРОВ С. А.
КОНАКОВ В. Г.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ЛУКИН Е. С.	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына*
 Художник-дизайнер *Н. Н. Жильцов*
 Компьютерная верстка *Н. Н. Жильцова*
 Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
 по надзору в сфере связи, информационных
 технологий и массовых коммуникаций.
 Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

Адрес редакции:
 127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр 1-1А
 Телефон: (495) 699-97-85
 E-mail: ogneupor@imet.ru, imet@imet.ru
 Internet: www.imet.ru



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 Кожвнический 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 международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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

Подписано в печать 03.09.15. Формат 60×84 1/8.
 Бумага мелованная
 Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75
 Заказ

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин В. В., Филатова О. А. Совершенствование конструкции огнеупоров разливочной камеры промежуточного ковша сортовой МНЛЗ 3

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Симисинов Д. И., Афанасьев А. И., Потапов В. Я. Упрочнение ножей смесителей интенсивного действия по кривым износа 8

ТЕПЛОТЕХНИКА

Матюхин В. И., Матюхин О. В., Матюхина А. В. Особенности тепловой работы вагранки с закрытым колошником для переплава минерального сырья 11

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследование в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования 16

Кашцев И. Д. Эксплуатация огнеупоров в футеровке цементных вращающихся печей. 25

Леонов В. Г., Афонина Г. А., Дёмкин В. Н. Получение пористой периклазовой керамики 29

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Коррозионно-эрозионно-стойкие углесодержащие огнеупоры для агрегатов цветной металлургии 33

Бейюэ Ма, Юэ Инь, Цян Чжу, Инин Чжай, Ин Ли, Гуанцзян Ли, Цзинкунь Юй. Шлакоустойчивость огнеупоров на основе $MgAl_2O_4$ и Al_2O_3 38

Сафронова Т. В., Путляев В. И., Иванов В. К., Кнотько А. В., Шаталова Т. Б. Порошковые смеси на основе гидрофосфата аммония и карбоната кальция для получения биосовместимой пористой керамики в системе $CaO-P_2O_5$ 45

Абдрахимова Е. С. Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа 54

Кузин В. В., Портной Н. Р., Фёдоров С. Ю., Мороз В. И. Влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики 62

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 68

Д. Т. Н. К. Н. Вдовин, д. т. н. В. В. Точилкин (✉), к. т. н. О. А. Филатова

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

УДК 666.76:[621.746.329.047:669.18.046.518

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ ОГНЕУПОРОВ РАЗЛИВОЧНОЙ КАМЕРЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СОРТОВОЙ МНЛЗ

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

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), промежуточный ковш, потоки металла, математическое моделирование.

Постоянно растущие требования к качеству стали, получаемой при разливке на сортовых МНЛЗ, приводит к необходимости разработки специальных конструкций огнеупорных изделий промежуточного ковша (ПК). Особое внимание при этом уделяется конструкциям, обеспечивающим хорошую организацию потоков жидкого металла на участке ПК – кристаллизатор. Характер потока жидкого металла в ПК при непрерывной разливке является определяющим фактором, влияющим на распределение неметаллических включений в заготовке [1]. Для ограничения прямого потока металла в сталеразливочное отверстие в разливочной камере ПК устанавливают специальные устройства, отделяющие неметаллические включения за счет организации потоков металла в нужном направлении [2].

Основным элементом, обеспечивающим дозирование истечения стали из ПК в кристаллизатор на сортовых МНЛЗ, является комплект стаканов-дозаторов с сопутствующим оборудованием [2, 3], который устанавливается в дно ПК. К стаканам-дозаторам предъявляются следующие требования: равномерная подача металла в кристаллизатор в течение всего процесса разливки; формирование компактной струи без брызг металла; исключение дефекта разливки типа «веер». При разливке открытой струей для сохранения постоянного расхода металла стремятся поддерживать постоянное ферростатическое давление металла в ПК при условии [4, 5], что внутренний диаметр ста-

кана-дозатора не изменяется. Это относится главным образом к разливке металла на сортовых МНЛЗ.

Характерной особенностью разливки стали открытой струей через стакан-дозатор является малое сечение его внутренней полости, составляющее обычно 10–18 мм в зависимости от скорости разливки и сечения заготовки. Стабильность разливки в течение всего цикла работы ПК достигается только при сохранении постоянного сечения стаканов-дозаторов. Внутренняя вставка такого стакана-дозатора выполняется из дорогостоящего диоксида циркония. Следовательно, вопрос выбора конструкции комплектов оборудования и материала стаканов-дозаторов для ПК при разливке на сортовых МНЛЗ длинными сериями представляется актуальным [5].

В настоящей работе рассматриваются варианты конструкции комплекта стаканов-дозаторов с сопутствующим оборудованием, устанавливаемого в разливочных камерах ПК [5]. Акцентировано внимание на зависимости качества стали, поступающей в кристаллизатор, от конструкции комплекта стаканов-дозаторов с сопутствующим оборудованием в ПК. На рис. 1

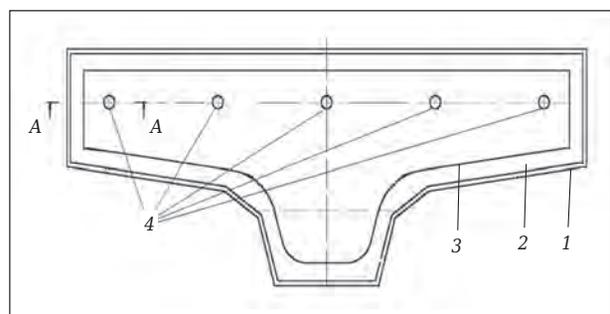


Рис. 1. Компонка ПК: 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — дно ПК; 4 — разливочные отверстия

✉
В. В. Точилкин
E-mail: toch56@mail.ru

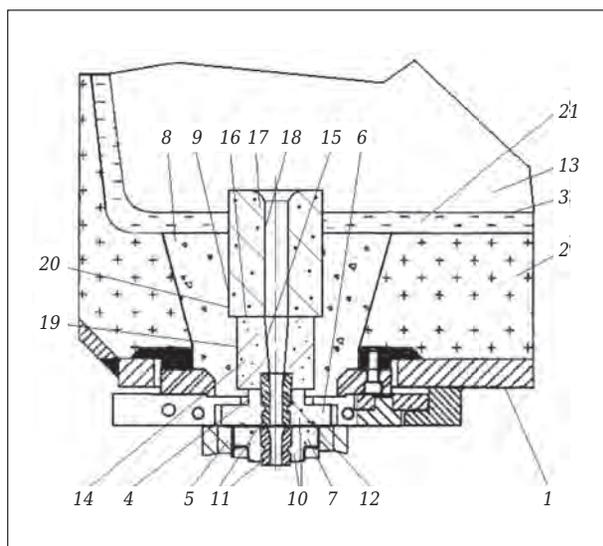


Рис. 2. Компоновка стаканов-дозаторов в разливочном отверстии ПК

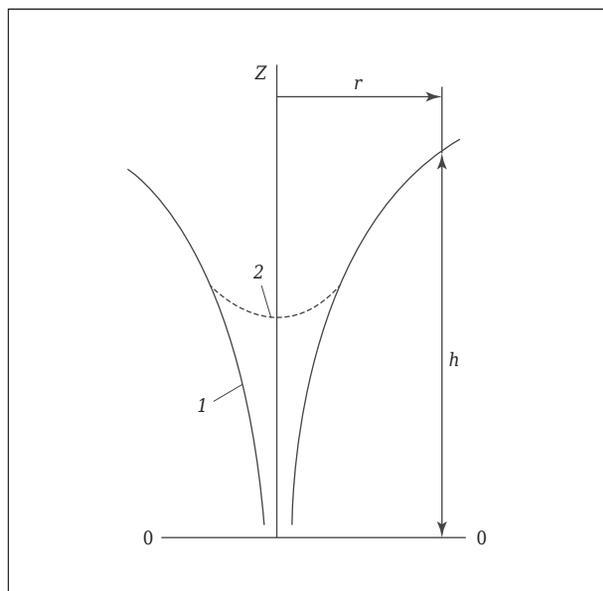


Рис. 3. Схема вращательного движения жидкого металла в разливочном отверстии: 1 — свободная поверхность при безвихревом вращательном движении; 2 — свободная поверхность при перекрытии разливочного отверстия; 0-0 — плоскость сравнения

показан ПК, оснащенный комплектом стаканов-дозаторов с дополнительным оборудованием [3, 5]. Компоновка стаканов-дозаторов в разливочном отверстии ПК показана на рис. 2. В ПК для непрерывной разливки металла имеется корпус 1 с футеровкой 2. В дне 3 корпуса 1 выполнены разливочные отверстия 4, каждое из которых снабжено шиберным затвором 5 с верхним 6 и нижним 7 стаканами-дозаторами и гнездовым блоком 8 с отверстием 9. Каждый из стаканов-дозаторов 6 и 7 выполнен в виде опорного блока 10 и вставки 11 с конусообраз-

ной полостью 12. На торце каждого опорного блока 10 верхнего стакана-дозатора 6, направленного в полость 13 корпуса 1 ковша, закреплен направляющий элемент 14 с внутренней полостью 15, сопрягаемой с конусообразной полостью 12 вставки 11 стакана-дозатора 6. Направляющий элемент 14 охватывает наружную поверхность вставки 11 верхнего стакана-дозатора 6. На торце 16 направляющего элемента 14, направленного в полость 13 ковша, установлен цилиндрический блок 17 с полостью 18, сопрягаемой с полостью 15 направляющего элемента 14. Наружная поверхность 19 направляющего элемента 14 и наружная поверхность 20 цилиндрического блока 17 охватываются гнездовым блоком 8. На внутреннюю поверхность ковша нанесен слой огнеупорной футеровки — торкрет-массы 21.

Работает ПК при непрерывной разливке металла следующим образом. Предварительно готовят комплекты стаканов-дозаторов 6 (см. рис. 2) и направляющих элементов 14. На торце каждого опорного блока 10 верхнего стакана-дозатора 6 устанавливают направляющий элемент 14. При этом форма выполнения сопрягаемых поверхностей и соответствие геометрических размеров конструктивных элементов позволяют не только обеспечить надежную фиксацию направляющего элемента 14 относительно вставки 11 в стаканах-дозаторах 6, но и осуществить осевую центровку их полостей. На торце 16 направляющего элемента 14 устанавливают цилиндрический блок 17. После установки гнездового блока 8 на внутреннюю поверхность корпуса 1 ковша наносят слой футеровки — торкрет-массы 21, которой дополнительно фиксируют цилиндрический блок 17. При этом верхний торец цилиндрического блока 17, направленного в полость 13 корпуса 1 ковша, выступает над поверхностью футеровки. После окончательной подготовки в ПК подают жидкий металл. Струи металла равномерно распределяются по объему ковша и при открытых шиберных затворах 5 через полость цилиндрического блока 17, полость направляющего элемента 14 и конусообразную полость 12 вставки 11 стакана-дозатора 6 поступают в кристаллизатор МНЛЗ.

Рассматривая движение стали [4, 6] в разливочной камере ПК как установившееся безвихревое вращение несжимаемой жидкости в цилиндрических координатах r, θ, z с осью z вдоль вектора угловой скорости вращения жидкости (рис. 3), проходящей через центр сталеразливочного отверстия, можно отметить, что полный напор по всему полю течения — величина постоянная [4], т. е.

$$\frac{p}{\rho g} + z + \frac{v_{\theta}^2}{2g} = \text{const}, \quad (1)$$

где p — давление в жидкости; ρ — плотность жидкого металла; g — ускорение силы тяжести; z — высота центра сечения; v_{θ} — компонента скорости.

Дифференцируя это выражение по r , получаем

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\rho v_{\theta} \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r}. \quad (2)$$

Рассматривая уравнения Навье – Стокса [5] для данного случая движения жидкости, можно отметить, что компоненты скорости v_r и v_z равны нулю, градиент давления в окружном направлении отсутствует, а v_{θ} не зависит от z :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \rho \frac{v_{\theta}^2}{r}. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) получаем зависимость

$$v_{\theta} r = \text{const}. \quad (4)$$

При этом тангенциальная скорость растет с уменьшением r , но практически основная область ограничена радиусом r_m , на котором давление становится равным давлению окружающей среды.

Положение свободной поверхности при безвихревом вращательном движении в разливочной камере будет определяться гиперболоидом вращения

$$h = h_0 - \frac{v_{\theta}^2}{2g}, \quad (5)$$

где h — положение свободной поверхности жидкого металла над разливочным отверстием; h_0 — максимальная высота уровня жидкости в разливочной камере ПК.

При перекрытии отверстия в дне ПК движение жидкости постепенно затухает под действием вязкости (см. рис. 3, кривая 2). На ход кривой 2 влияет также присутствие на поверхности металла покровного шлака.

Из анализа уравнений (4) и (5) следует, что в конструкции комплекта стаканов-дозаторов с сопутствующим оборудованием, устанавливаемого в разливочных камерах ПК, определяющую роль играют [7, 8]:

- конструкция направляющего элемента и его фиксация относительно корпуса верхнего стакана-дозатора;
- конфигурация внутренней полости 15 направляющего элемента 14 и ее сохранность в течение всего цикла разливки металла из ПК;

- высота цилиндрического блока 17 с полостью 18 относительно поверхности зеркала металла.

Надежная фиксация направляющих [2, 9] элементов 14 относительно вставок стаканов-дозаторов 6, а также осевая центровка их полостей с полостью цилиндрического блока 17 обеспечивают в процессе разливки формирование струй металла технологически заданной конфигурации без нарушения ее сплошности, исключая при этом боковые смещения струй металла в сторону гнездового блока 8. Это позволяет повысить качество разливаемого металла за счет исключения попадания в него частиц гнездового блока и огнеупорной футеровки. При этом исключаются нарушения сплошности струи металла, что обеспечивает стабильную безаварийную работу ПК и всей МНЛЗ в процессе всего цикла разливки.

Из уравнений (4) и (5) следует, что при перемещении потоков стали над стелеразливочным отверстием ПК определяющую роль играют стартовые элементы специального профиля. На рис. 4 показана модернизированная конструкция разливочного инструмента ПК [5] сортовой МНЛЗ с использованием стартовых труб специального профиля, обеспечивающих старт и номинальный режим подачи жидкого металла. Отличительной особенностью конструкции является применение комплекта цилиндрических вставок. По числу разливочных отверстий 1 установлены трубы 2, выполненные из огнеупорного материала и размещенные нижним концом 3 на торце 4 гнездового

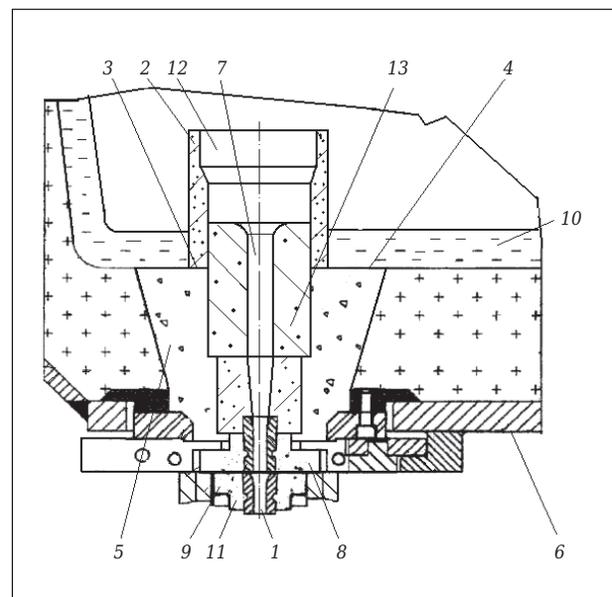


Рис. 4. Установка оборудования разливочного отверстия со специальными стартовыми элементами стакана-дозатора

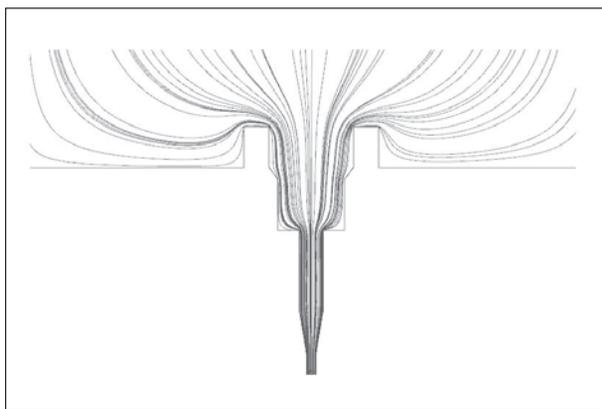


Рис. 5. Результаты моделирования движения металла в разливочной камере ПК, оснащенного комплектом созданных элементов



Рис. 6. Установка оборудования разливочного отверстия в ПК сортовой МНЛЗ

блока 5, направленного в полость корпуса 6 ковша. Специальная форма полости труб 2 позволяет в процессе разливки металла формировать в каждой из них струю металла технологически заданной конфигурации без нарушения ее сплошности, а также обеспечить осевую центровку струй металла в полости 7 стаканов-дозаторов 8 и 9. Это предотвращает размыв футеровки, исключает возможность попадания частиц разрушенной футеровки в разливаемый металл, в результате чего качество металла повышается. Работает ПК с данным устройством следующим образом. Предварительно трубы 2 устанавливаются посредством оправки на гнездовом блоке 5. После установки труб 2 на внутреннюю поверхность корпуса 6 ковша наносят слой огнеупорной футеровки 10, которым дополнительно фиксируют трубы 2.

Струи металла равномерно распределяются по объему ковша и при открытых шиберных затворах 11 через полость 12 труб 2 и полость 7 стаканов-дозаторов поступают в кристалли-

заторы сортовой МНЛЗ. При этом обеспечивается надежная фиксация труб 2 относительно полости 7. Это позволяет также повысить качество разливаемого металла за счет исключения попадания в него частиц футеровки. По окончании процесса разливки металла шиберные затворы 11 закрываются и ковш с остатками металла и шлака переносится на рабочее место для подготовки ПК к последующей работе. Данная конструкция комплектов огнеупорных изделий разливочной камеры ПК позволяет повысить качество разливаемого металла за счет уменьшения попадания неметаллических включений в процессе всего цикла работы ПК на МНЛЗ.

Было проведено численное моделирование представленных конструкций оборудования [1, 5]. Полученные в результате численного моделирования линии тока показаны на рис. 5 [5]. Созданные комплекты огнеупорных изделий обеспечивают движение потоков металла из средней части ковша без вовлечения значительного числа неметаллических включений со дна ПК.

Изготовлены конструкции комплектов огнеупорных изделий (рис. 6). Комплекты были установлены в промежуточный ковш 5-ручьева сортовой МНЛЗ. Использование созданного комплекта огнеупорных изделий [5, 9] в производстве показало, что наряду с повышением стойкости всего комплекта оборудования разливочной камеры эффективно гасятся возникающие над разливочными отверстиями воронки. Благодаря хорошей организации струи обеспечивается повышение качества разливаемого металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При дальнейшем совершенствовании процессов непрерывной разливки стали нового поколения одним из вариантов в конструкции более совершенного ПК является создание комплектов стаканов-дозаторов с сопутствующим оборудованием. Применение созданных огнеупорных изделий комплекта разливочного отверстия позволяет наряду с повышением их стойкости эффективно гасить возникающие над разливочными стаканами воронки, что обеспечивает повышение качества разливаемого металла благодаря хорошей организации струи.

Возрастает качество стали при разливке длинными сериями за счет уменьшения содержания неметаллических включений, попадающих в кристаллизатор МНЛЗ.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше МНЛЗ : монография / К. Н. Вдовин, М. В. Семёнов, В. В. Точилкин. — Магнитогорск : МГТУ, 2006. — 118 с.
2. **Ушаков, С. Н.** Разработка оборудования системы распределения потоков стали для промежуточного ковша / С. Н. Ушаков, А. А. Хоменко, К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин // Сталь. — 2009. — № 3. — С. 13–17.
3. **Точилкин, В. В.** Модернизация промежуточного ковша МНЛЗ для обеспечения повышения качества разливаемой стали / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2007. — № 2. — С. 5–7.
4. **Дейли, Д.** Механика жидкости / Д. Дейли, Д. Харлеман. — М. : Энергия, 1971. — 480 с.
5. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.
6. **Точилкин, В. В.** Пневмопривод металлургических манипуляторов : монография / В. В. Точилкин, А. М. Филатов. — Магнитогорск : МГТУ, 2005. — 211 с.
7. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разлики стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин // Металлург. — 2014. — № 4. — С. 80–82.
8. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разлики стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 14–17.
9. **Семёнов, М. В.** Методика расчета работоспособности элементов промежуточного ковша МНЛЗ / М. В. Семёнов, В. В. Точилкин // Вестник машиностроения. — 2007. — № 6. — С. 41–43. ■

Получено 10.04.15

© К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин,
О. А. Филатова, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
«Санкт-Петербургский научно-технический центр»
Ассоциация «СПб НТЦ»

VI Научно-практическая конференция
**Актуальные проблемы
огнеупорного производства**

г. Санкт-Петербург, 29–30 октября 2015 г.

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, подтверждение качества огнеупоров/независимая экспертиза, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров.

190013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., д. 66, а/я 44
Тел: (812) 310-42-00, факс: (812) 310-42-01,
E-mail: asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru



第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

**9-я Международная конференция по высокотехнологичной
керамике (CICC)**

4–7 ноября 2015 г.

г. Гуйлинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9

УПРОЧНЕНИЕ НОЖЕЙ СМЕСИТЕЛЕЙ ИНТЕНСИВНОГО ДЕЙСТВИЯ ПО КРИВЫМ ИЗНОСА

Показана закономерность изнашивания по длине лопаток смесителей интенсивного действия. Установлено, что упрочнять лопатки целесообразно армированием твердосплавными пластинами переменной толщины.

Ключевые слова: смеситель интенсивного действия, кривые износа, твердый сплав, твердосплавные пластины.

Технологический процесс производства огнеупорных изделий подразумевает предварительное получение огнеупорной смеси. Для замеса огнеупорной смеси применяют смесители интенсивного действия. При этом конструкция смесителя должна максимально обеспечивать проявление тиксотропных свойств огнеупорной массы. Одной из основных задач, возникающих при эксплуатации смесителя, является долговечность интенсивно изнашивающихся лопаток. Самой распространенной формой рабочих органов смесителей является лопастная, состоящая из нескольких лопаток, закрепленных на вращающемся валу [1]. Принцип работы смесителя основан на интенсивном смешивании. Смеситель (рис. 1) имеет рабочий орган 1 и вращающуюся емкость 2 смешивания. Быстро вращающийся рабочий орган смещен относительно центра емкости смешивания на величину s .

Опыт [2] показывает, что неравномерность износа лопаток составляет от 2 до 5 раз. Основной закономерностью формирования кривой износа деталей является неравномерность и неодинаковость условий изнашивания и воздействия внешней среды. Поэтому для выравнивания кривой износа необходимо на рабочей поверхности проводить переменное локальное упрочнение, т. е. рабочую поверхность детали восстанавливать с переменной износостойкостью. Поверхностному упрочнению деталей по кривым износа посвящена работа Л. В. Красниченко и В. А. Шадчинаева [3]. Упрочнение деталей по кривым износа есть, по существу, требование равной локальной износостойкости изнашиваемой поверхности деталей машин.

Следует отметить связь принципа поверхностного упрочнения по кривым износа с методом восстановления с помощью дополнительных деталей. Дополнительные детали, изготовленные с различными свойствами и устанавливаемые в соответствии с кривыми износа, могут эффективно реализовать рассматриваемый принцип упрочнения. Для лопаток смесителя такими деталями являются твердосплавные пластины, которыми армируется рабочая поверхность лопаток. Данный принцип применим не только к изготовлению, но и к восстановлению деталей с заданными свойствами.

Согласно работам И. В. Крагельского, А. В. Чичинадзе [2, 4] и многих других ученых основными факторами, влияющими на интенсивность абразивного изнашивания, являются твердость поверхности, удельное давление, скорость относительного перемещения, путь трения, состав смешиваемой смеси, ее плот-

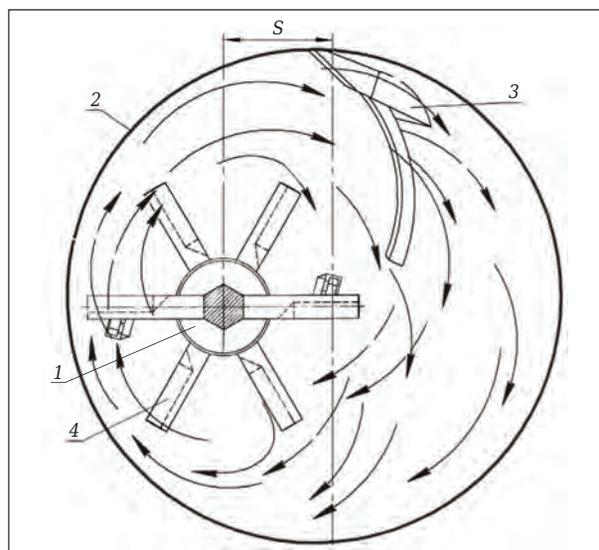


Рис. 1. Основные конструктивные параметры смесителя: 3 — донно-боковой скребок; 4 — лопатки; остальные обозначения — в тексте



Д. И. Симисин
E-mail: 7sinov@mail.ru

ность и абразивные свойства. Ввиду того что содержание кварца составляет более 97 % в составе диансовых масс, их абразивные свойства определяются твердостью кварца, которая составляет 7 единиц по шкале Мооса.

При определении суммарного единичного износа лопатки учитывается горизонтальное расположение емкости смешивания (см. рис. 1). Путь трения и скорость относительного скольжения лопастей ротора смесителя прямо пропорциональны их радиусу. Следовательно, линейный износ будет возрастать от центра вращения к периферии. Величина единичного износа I_1 лопатки при воздействии частиц смешиваемого материала на рабочую поверхность лопатки в горизонтальной плоскости

$$I_1 = I_{1уд}\pi Rnt / (3 \cdot 10^7), \quad (1)$$

где $I_{1уд}$ — интенсивность изнашивания на единицу пути трения, мм/км; R — радиус лопасти, мм; n — число оборотов ротора в минуту; t — время работы ротора, с.

Удельное давление на верхнюю часть лопатки и скошенную нижнюю различается. Смешиваемая масса скользит по лопатке вниз со скоростью, зависящей от угла заточки лопасти и линейной скорости скольжения, которая, в свою очередь, зависит от текущего радиуса. Величина вертикальной составляющей скорости скольжения массы по лопатке $V_{ос}$ зависит от угловой скорости ротора ω , текущего радиуса R и угла заточки α :

$$V_{ос} = \omega R t g \alpha. \quad (2)$$

При сообщении перемешиваемой массе вертикальной скорости возникает динамическое давление p на лопатку, которое прямо пропорционально квадрату скорости и плотности смешиваемого материала ρ :

$$p = V_{ос}^2 \rho / 2. \quad (3)$$

Линейный износ при прочих равных условиях практически прямо пропорционален удельному давлению на рабочую поверхность лопатки. Таким образом, величина единичного износа лопатки I_2 при воздействии частиц смешиваемого материала на рабочую поверхность лопатки в вертикальной плоскости

$$I_2 = I_{2уд} V_{ос}^2 \rho / 2, \quad (4)$$

где $I_{2уд}$ — удельный износ, отнесенный к единице давления, м/Па.

Интенсивность изнашивания, как показывают эксперименты, прямо пропорциональна удельному давлению. Следовательно, при постоянной твердости рабочей поверхности в первом приближении интенсивность изнаши-

вания лопатки по длине будет возрастать во второй степени в зависимости от радиуса. Суммарный единичный износ лопатки $I_{об}$ определим суммой единичных износов (1) и (4):

$$I_{об} = I_{1уд}\pi Rnt / 30 + I_{2уд}(\omega R t g \alpha)^2 \rho / 2. \quad (5)$$

Уравнение (5) при известном удельном износе позволяет определить время работы лопаток до предельного износа. Расчет максимальных удельных давлений, действующих на лопасть смесителя, показывает, что при $\omega \approx 60$ рад/с, $R_{max} = 0,35$ м, $tg \alpha \approx 0,5$ и $\rho = 1800$ кг/м³ они не превышают 0,01 МПа. Следовательно, абсолютный износ лопастей смесителя для данного режима работы будет практически линейно возрастать от центра к

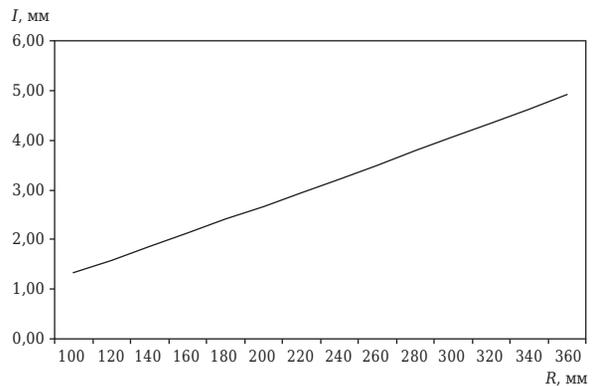


Рис. 2. Распределение износа I лопаток по радиусу лопасти R за 2 мес работы

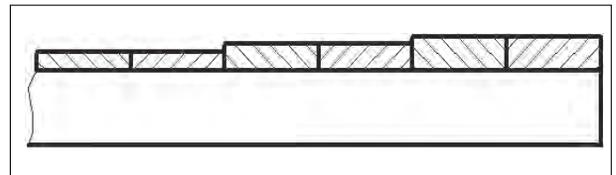


Рис. 3. Схема армирования лопатки смесителя по кривой износа

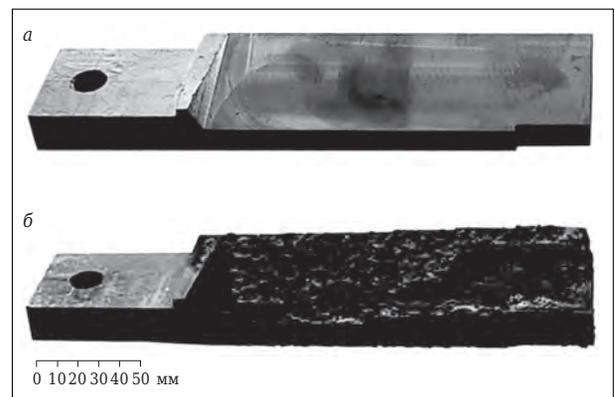


Рис. 4. Лопатки смесителя: а — заготовка перед армированием; б — заготовка после армирования пластинами твердого сплава

периферии. С использованием уравнения (5) для удельного единичного износа был рассчитан износ лопаток I . На рис. 2 показана зависимость износа лопаток смесителя за 2 мес их работы при интенсивности износа $I_{уд} = 0,01$ мм/км [2], что соответствует работе ротора в кварцевом песке. Упрочнять лопатки целесообразно армированием твердосплавны-

ми пластинами переменной толщины, которая возрастает от центра к периферии (рис. 3, 4).

Таким образом, определенная в работе закономерность изнашивания лопаток смесителей интенсивного действия по их длине позволяет реализовать равную локальную износостойкость изнашиваемой поверхности лопаток.

Библиографический список

1. **Вальтер, М.** Смешивание, гранулирование, окатывание, пластификация и приготовление шликера в смесителе интенсивного действия / *М. Вальтер // Новые огнеупоры.* — 2008. — №3. — С. 33.
2. Трение, изнашивание и смазка : справочник. В 2 кн. ; под ред. И. В. Крагельского, В. В. Алишина. — М. : Машиностроение, 1978. — 400 с.
3. **Красниченко, Л. В.** Поверхностное упрочнение деталей машин по кривым износа и эпюрам де-

формаций / *Л. В. Красниченко, В. А. Шадчиев.* — Ростов : изд. Ростовского ун-та, 1973. — 100 с.

4. **Хебда, М.** Справочник по триботехнике. Т. 1. Теоретические основы / *М. Хебда, А. В. Чичинадзе.* — М. : Машиностроение, 1989. — 400 с. ■

Получено 28.05.15

© Д. И. Симисинов, А. И. Афанасьев,
В. Я. Потапов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The Conference on **RAW MATERIALS 2015**

Конференция по сырьевым материалам 2015

6–7 октября 2015 г.

г. Прага, Чехия



The Czech Silicate Society

Тематика:

- Добыча, обработка и тестирование силикатного сырья
- Использование сырья для производства керамики, огнеупоров и строительных материалов
- Добавки и связующие вещества для керамических смесей
- Использование вторичного сырья
- Изделия из глины с добавками
- Сырье и материалы для высокотехнологичной керамики
- Наноматериалы и их использование в керамике

www.silikaty.cz

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОЙ РАБОТЫ ВАГРАНКИ С ЗАКРЫТЫМ КОЛОШНИКОМ ДЛЯ ПЕРЕПЛАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В связи с расширением использования технологического оборудования итальянской фирмы «Gamma messapica» для производства теплоизоляционных минераловатных изделий проанализированы конструктивные особенности и технологические параметры эксплуатации ваграночного комплекса оборудования. Показаны ограничения дутьевых средств ваграночного комплекса, наличие существенной неравномерности развития основных физико-химических, газодинамических и тепловых процессов, что ограничивает его производительность по расплаву не выше 6 т/ч при суммарном тепловом КПД не выше 11,78 %.

Ключевые слова: минераловатные теплоизоляционные изделия, ваграночный комплекс для получения расплава, высота загрузки, удельный расход воздуха, неравномерность распределения газового потока, тепловой КПД.

Из-за расширения использования волокнистой теплоизоляции в гражданском строительстве особенно актуально встает вопрос ее производства с применением эффективных технологий. Отсутствие крупных отечественных производителей технологического оборудования для производства минераловатных теплоизоляционных изделий открыло возможность использования зарубежных технологий, применение которых должно быть основано на теплофизических особенностях развития основных закономерностей тепловых и газодинамических параметров получения минерального расплава, формирования минеральных волокон и производства формованных волокнистых материалов. В настоящее время на рынке для этих производств предлагается оборудование итальянской фирмы «Gamma messapica»; доля предприятий, оснащенных этим оборудованием, достигает 30 %. При неизменной последовательности технологического процесса изготовления волокнистой теплоизоляции через стадии получения жидкого минерального расплава, формирования из него отдельных волокон и пористого слоя, формования изделий механическим путем с применением жидкого связующего, их тепловой обработки, подготовки изделий и упаковки основное отличие этого оборудования от аналогичного наблюдается преимущественно на стадии переплава минерального сырья.

Ваграночный комплекс оборудования для производства минерального расплава включает (рис. 1) шахтную печь 1 ваграночного типа с организованным отбором и удалением отработанных газов (закрытый колошник). Корпус вагранки выполнен в виде водоохлаждаемой металлической шахты (ватержакет) внутренним диаметром 2,0 м при общей максимальной высоте слоя 3500 мм. Загрузку исходных материалов в печь 2 осуществляют порциями через уплотнительный конус. Дымоудаление из рабочего пространства вагранки производится дымососом с организацией дожига горючих компонентов в футерованной камере при помощи трех горелочных устройств 3. Очистка запыленных ваграночных газов 4 от твердых компонентов организована в две стадии: в циклоне 5 и вертикальной трубе Вентури 6 с каплеотде-

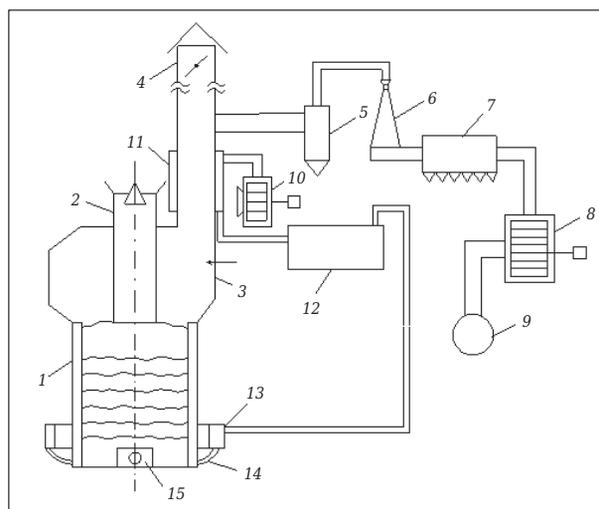


Рис. 1. Схема конструкции ваграночного комплекса: 15 — летка; остальные обозначения — в тексте

✉
В. И. Матюхин
E-mail: matyhin53@mail.ru

лителем 7 с помощью дымососа 8 и трубы 9. На шахтной печи предусмотрена система аварийного сброса газов 4 в атмосферу. Воздушное дутье подается в вагранку с помощью отдельного вентилятора 10 через радиационный рекуператор 11, установленный над камерой дожига, дополнительный газовый подогреватель 12 в распределительный коллектор 13, далее по вертикальным опускным патрубкам и фуры 14 в рабочее пространство. По заявлению разработчика номинальная производительность оборудования ограничивается 6 т/ч расплава. Однако, по имеющимся данным, достижение этого уровня на действующих агрегатах получено не было.

Используемая конструкция вагранки отличается низкой высотой слоя загрузки (не более 3,5 м) при требуемой для завершенности теплообмена не менее 5,6 м. Это приводит к появлению в газообразных продуктах повышенной доли химического недожога (содержание CO 13–21 %) при их избыточной температуре не ниже 300 °С. Для снижения содержания монооксида углерода в отходящих газах выше уровня загрузки шихты установлены два дополнительных горелочных устройства с внешним перемешиванием продуктов сгорания и ваграночных газов при общем расходе природного газа около 300 м³/ч. Однако, как показывает опыт использования такого способа утилизации горючих компонентов отходящих газов, степень дожига CO при этом составляет 50–60 %, что снижает эффективность использования тепла кокса в вагранке. В процессе дожига ваграночных газов температура в камере сгорания повышается до 800–1000 °С. Для утилизации их тепла предусмотрена установка радиационного подогревателя воздушного дутья до температуры не выше 300 °С в виде участка дымопровода, после прохождения которого температура дымовых газов снижается до 560 °С. Запыленные ваграночные газы очищаются последовательно в батарейном циклоне и вертикальной трубе Вентури с каплеотделителем при снижении их температуры до 200 °С и удаляются в атмосферу с помощью дымососа и трубы высотой 30 м.

Подача воздушного дутья в вагранку под давлением около 400 мм вод. ст. осуществляется от отдельной воздуходувки номинальной производительностью до 9000 м³/ч через воздушный рекуператор радиационного типа, установленный на отходящих газах. Он обеспечивает подогрев воздушного дутья до температуры не выше 300 °С. Для дальнейшего повышения температуры подогрева воздушного дутья установлен дополнительный трубчатый

подогреватель с внешним источником тепла в виде продуктов сгорания природного газа с тепловым КПД около 65 %. Горячее дутье с конечной температурой 580–600 °С подается в распределительный коллектор переменного сечения. При этом максимальные его размеры 1200×1200 мм² имеют место в районе входа в него воздушного дутья. По мере перемещения газов по распределительному коллектору его сечение уменьшается и достигает 800×800 мм² на противоположной стороне от входа дутья. Подача горячего потока воздуха по периметру вагранки осуществляется через 12 фуры с внутренним диаметром 130 мм, что обеспечивает среднюю скорость выхода воздушных струй около 11 м/с с ярко выраженным периферийным движением газов в шахте вагранки. Место отбора газов из вагранки располагается в верхней части шахты под углом 45° относительно входа дутья. Исходная шихта состоит из габбро (67,35 %), доломита (15,12 %), кокса (17,53 %) и загружается в вагранку в виде отдельных порций (рабочих колош) массой соответственно 800, 180, 155 кг.

Для оценки состояния тепловой работы плавильного агрегата измеряли расход воздушного дутья в целом на печь, его температуру и давление, температуру расплава на выходе из сифона, температуру и состав газов на уровне загруженного слоя, а также их распределение по сечению вагранки. Средняя температура расплава в период исследований составила не выше 1477 °С. При среднем расходе воздушного дутья 6300 м³/ч и температуре подогрева 494 °С его удельный расход составил 33,43 м³/(м²·мин). Согласно практическим данным [1], для обеспечения рациональных условий работы агрегата необходимо поддерживать этот показатель на уровне 60–70 м³/(м²·мин). Таким образом, можно сделать вывод, что имеется возможность дальнейшего улучшения показателей работы вагранки. Однако это мероприятие ограничено пропускной способностью дымососа и газодинамическими особенностями нагреваемого слоя.

Расчетно-теоретические исследования неизотермического движения газового потока применительно к условиям работы шахтных печей [2] показали, что температурные поля газов и материалов в слое определяются преимущественно характером распределения газового потока по сечению агрегата. Экспериментальные исследования закономерностей изменения газодинамической работы вагранки производили по результатам измерений температуры на уровне загруженного слоя шихты с применением штыковой термопары градуиров-

ки ТХК (рис. 2). Анализ измерений позволяет отметить, что в поперечном сечении вагранки существует ярко выраженная неравномерность как температурного поля, так и скоростного. При этом зона минимальных температур и скоростей фильтрации газов располагается в наиболее удаленной от подачи воздушного дутья области. Максимум поступления воздушного дутья в печь наблюдается в районе входящего патрубка распределительного коллектора. Это обусловлено в первую очередь его конструкцией, имеющей сечение, уменьшающееся от входа воздушного потока и характеризующееся повышением газодинамического сопротивления. Кроме того, увеличению неравномерности воздушного дутья будет способствовать и место установки зоны организованного отбора газов из слоя по вертикали в районе подачи дутья. На противоположной стороне сечения вагранки слой будет испытывать недостаток воздушного дутья с преимущественным развитием процессов газификации углерода кокса и образованием повышенного количества монооксида углерода. Для обеспечения равномерной подачи воздушного дутья по сечению агрегата целесообразно для работы этой конструкции вагранки использовать распределительный коллектор с постоянным поперечным сечением.

При средней температуре слоя 209 °С окружающая неравномерность распределения газов по горизонтальному сечению агрегата составила 27,94 % от этого значения, а его радиальная неравномерность превысила 16,35 %, что свидетельствует о неудовлетворительном распределении воздушного дутья по объему вагранки и требует его оптимизации. Обнаруженная неравномерность температурного и газового потоков является нежелательным явлением, так как способствует увеличению непроизводительного расхода кокса, снижению производительности агрегата, повышению пы-

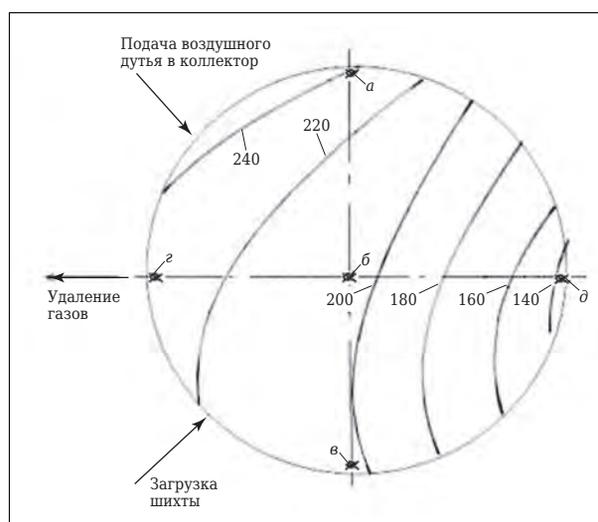


Рис. 2. Изменение температурного поля слоя шихты (цифры у кривых, °С) на уровне засыпи

левьноса твердых частиц и вредных газовых компонентов из рабочего пространства.

Для оценки степени развития процесса горения твердого топлива в печи были исследованы закономерности изменения состава газов на уровне засыпанного слоя шихты (табл. 1). Их анализ показал, что плавление материалов в шахтной печи осуществляется в различных окислительно-восстановительных условиях. При этом исходные компоненты шихты в рабочем пространстве находятся в течение всей плавки в восстановительной атмосфере продуктов сгорания кокса при наличии повышенного содержания монооксида углерода. Это способствует развитию восстановительных процессов в слое с формированием металлической фазы в расплаве (чугун) и требует повышенной периодичности ее слива с остановкой вагранки. Отмечено, что изменение состава газовой атмосферы по сечению агрегата характеризуется значительной неравномерностью распределения от среднего как в радиальном направлении

Таблица 1. Изменение состава газов на уровне засыпи шихты

Точка измерения (см. рис. 2)	Состав газов, %				Коэффициент расхода воздуха
	CO ₂	O ₂	CO	N ₂	
a	4,0	4,0	20,2	71,8	0,76
б	8,4	0,1	21,9	69,6	0,63
в	12,0	2,6	14,4	71,0	0,80
г	9,0	1,2	13,8	76	0,77
д	13,0	1,6	14,4	71,0	0,77
Среднее значение	6,88	1,9	16,94	71,88	0,75
Неравномерность, %:					
окружная	65,41	100,00	18,89	3,13	2,67
радиальная	209,3	119,74	32,82	2,85	77,33

Таблица 2. Усредненный тепловой баланс работы вагранки

Приход, кВт (%)	Расход, кВт (%)
1. Химическая теплота кокса, 9666,1 (73,95)	1. Физическая теплота расплава, 1540,62 (11,78)
2. Физическая теплота воздушного дутья, 1160,76 (8,88)	2. Физическая теплота отходящих газов, 3336,48 (25,53)
3. Теплота экзотермических реакций плавления, 2243,77 (17,17)	3. Теплота химического недожога, 7317,75 (55,99)
Итого 13070,63 (100,0)	4. Потери теплоты в окружающую среду, 875,78 (6,70)
	Итого 13070,63 (100,0)

(119,74 %), так и по его периметру (119,74 %) кислорода, диоксида углерода — соответственно 65,41 и 209,3 %, монооксида углерода — соответственно 18,89 и 32,82 % и азота — соответственно 3,13 и 2,85 % (как не участвующего в процессе горения). Следует отметить существенную радиальную неравномерность распределения коэффициента расхода воздуха (77,33 %).

Такое распределение газов в шахте печи обусловлено в первую очередь особенностями подачи воздушного дутья, которое формирует условия слоевого сжигания кокса в верхней части нижней коксовой насадки (холостой колоши). При этом радиальная неравномерность газов обусловлена в основном распределением воздушного дутья по сечению агрегата. Окружная неравномерность газового потока обусловлена конструкцией распределения коллектора и способом отвода газов из рабочего пространства. Низкие значения коэффициента расхода воздуха свидетельствуют о недостатке воздушного дутья в процессе ваграночной плавки и перерасходе кокса. Попытка увеличения общего расхода воздушного дутья в вагранку ограничена возможностями отсасывающего дымососа, а повышение общего расхода кокса сопровождается снижением температурного состояния жидкого расплава. Анализ состава газов на выходе из слоя показал, что максимальное содержание диоксида углерода и наилучшие температурные условия плавки минерального сырья располагаются слева от зоны подачи воздушного дутья. В наихудших условиях находится часть вагранки, расположенная справа от зоны ввода дутья. При этом зона печи с максимальным образованием расплава при повышенной температуре ограничена областью вблизи подачи воздушного потока. Остальная часть объема рабочего пространства вагранки характеризуется низкой интенсивностью процесса теплогенерации с формированием значительной протяженности восстановительной зоны горения кокса с формированием повышенной концентрации CO. Состав газов в целом по вагранке отличается

практически полным отсутствием избыточного кислорода в отходящих газах (среднее 1,9 %). Самое низкое его содержание наблюдается по центру вагранки, где движение воздушного потока ограничено. Такой характер распределения остаточного кислорода обусловлен в основном конструктивными особенностями плавильного агрегата и его фурменной зоны, при которых движение воздушного потока ограничено преимущественно периферийной областью в районе подачи с постепенным расширением к центру по мере удаления из агрегата.

При исследовании закономерности теплообмена в шахте вагранки было определено, что в установившемся режиме теплоемкость потока переплавляемых материалов, равная производству их теплоемкости на расход, составляет $W_m = 5024$ кДж/К, а теплоемкость потока газов W_r равна 6083 кДж/К при $W_m/W_r = 0,83$. Такой режим работы вагранки [3] характеризуется низкой интенсивностью горения кокса, относительно низким уровнем конечной температуры нагрева материалов, а отходящие газы покидают слой с избыточной температурой. Для улучшения условий теплопередачи от раскаленных продуктов горения кокса к материалам можно воспользоваться:

- уменьшением удельного расхода горючего. Это мероприятие должно сопровождаться внедрением приемов, обеспечивающих более полное сжигание твердого топлива в пределах рабочего пространства печи;

- повышением степени нагрева дутья, что позволит уменьшить количество газов и расход горючего. Однако это мероприятие дает реальное улучшение только тогда, когда температурный режим шахты уже станет более благоприятным ($W_m > W_r$). Практика ваграночной плавки показывает, что иногда нагрев дутья не дает положительных результатов, так как эффект от его использования не изменяет заметно температурного режима вагранки;

- обогащением дутья кислородом, что благоприятно влияет на работу вагранки, но связано с повышенными экономическими затрата-

ми и сложностью управления температурным режимом агрегата;

- уменьшением расхода дутья на плавку или рационализацией его распределения по сечению вагранки, что приводит к снижению отношения теплоемкостей потоков материала и газов и будет способствовать переходу режима работы плавильного агрегата в более экономичный вариант.

Для оценки эффективности тепловой работы вагранки был составлен ее усредненный тепловой баланс (табл. 2). В соответствии с полученными данными тепловой КПД вагранки составит всего 11,78 %. Такой низкий КПД агрегата связан в первую очередь с неправильно организованным процессом горения кокса при пониженном расходе воздушного дутья и неудовлетворительным распределением газового потока по сечению рабочего пространства. Это приводит к существенному повышению выхода монооксида углерода и образованию химического недожога (55,99 %), а также к повышению температуры отходящих газов и тепловых потерь в окружающую среду (25,53 %).

Таким образом, анализ существующего состояния тепловой и газодинамической работы минераловатной вагранки позволил установить следующее:

1. Используемая конструкция вагранки имеет ряд конструктивных недостатков, которые не позволяют получать высокие технико-экономические показатели: недостаточную высоту слоя, большой диаметр фурм и малый угол наклона их к горизонту, что ограничивает глубину проникновения газов в слой, обеспечивая преимущественно периферийный режим движения газов.

Библиографический список

1. **Мариенбах, Л. М.** *Металлургические основы ваграночного процесса* / Л. М. Мариенбах. — М. : Машгиз, 1960. — 327 с.
2. **Гордон, Я. М.** *Тепловая работа шахтных печей и агрегатов с плотным слоем* / Я. М. Гордон, Б. А. Бокочиков, В. С. Швыдкий [и др.]. — М. : Metallurgia, 1989. — 120 с.

2. Существующая система воздухоподачи характеризуется неравномерностью распределения газового потока по сечению агрегата, что приводит к различным условиям тепловой работы слоя. В наиболее благоприятных условиях находится часть слоя в зоне подачи воздушного дутья.

3. Тепловая работа вагранки отличается существенной неравномерностью распределения газового потока по объему нагреваемой шихты. При этом слабопродуваемая зона, имеющая низкую скорость движения газов, где развиваются процессы газификации кокса и замедляется процесс плавления шихты, располагается на противоположной стороне подвода воздушного дутья, что связано с неудачной конструкцией воздушного коллектора и системы организованного отвода газов.

4. Горение кокса происходит при слабом развитии окислительной зоны, что обеспечивает низкую интенсивность процессов горения кокса и плавления шихты при наличии существенной доли химического недожога и относительно низкой температуры в зоне фокуса. Такая особенность приводит к непроизводительному расходу топлива и пониженной производительности агрегата.

5. Установившийся режим ваграночной плавки при $W_m/W_T = 0,83$ характеризуется низкой интенсивностью плавления с формированием потока отходящих газов при повышенной температуре и пониженной температурой перегрева расплава.

6. Тепловой КПД вагранки составляет 11,78 %, что свидетельствует о ее неудовлетворительной конструкции и плохо организованном процессе плавления исходного минерального сырья.

3. **Металлургические печи. Теория и расчет** : учебник. В 2 т. / В. И. Губинский [и др.] ; под ред. В. И. Тимошпольского, В. И. Губинского. — Минск : Белорус. наука, 2007. — 832 с. ■

Получено 12.03.15

© В. И. Матюхин, О. В. Матюхин,
А. В. Матюхина, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г.

E-mail: portugal@metalspain.com

г. Коимбра, Португалия

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

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.2.046.512:66.046.44

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования*

Изучено влияние температуры неизотермического нагрева в интервале 1100–1500 °С на показатели усадки и степень кристобалитизации образцов кварцевых сталеразливочных огнеупоров с керамобетонной структурой. Образующийся при повышенных температурах кристобалит характеризуется пониженной (150–220 °С) температурой перехода в низкотемпературную форму. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры с керамобетонной структурой характеризуются повышенной термостойкостью и в отличие от корундографитовых, нуждающихся в предварительном высокотемпературном разогреве, могут эксплуатироваться без последнего («холодный старт»).

Ключевые слова: *плавленый кварц, ВКВС, керамобетон, центробежное формование, сталеразливочные огнеупоры, кристобалит, ТКЛР, усадка при обжиге, пористость, предел прочности при сжатии.*

Как отмечено в статьях [1–4], в последние годы производство кварцевых сталеразливочных огнеупоров, производимых в ОАО «Динур» в соответствии с лицензией ООО «Керамбет-Огнеупор», осуществляется по керамобетонной технологии с применением центробежного метода формования. Эта технология была разработана и реализована в широкомасштабном производстве в результате многолетних исследований и производственного опыта, что нашло отражение в серии изобретений [5–11].

По сравнению с материалами, рассмотренными в предыдущих статьях [12–14], специфика структуры центробежноформованных кварцевых огнеупоров, полученных на основе предельно концентрированных литейных систем с высоким содержанием среднезернистого заполнителя, кардинально отличается по дисперсности и зерновому распределению частиц твердой фазы в полуфабрикате. В связи с этим представляется актуальным отдельное изучение процессов спекания, упрочнения и кристобалитизации материалов, полученных по этой технологии.

* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–6 в № 1, 3, 4, 6 и 7 за 2015 г.



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

Исходные материалы и особенности их структуры

Детальный анализ хронологии исследовательских, опытно-промышленных и производственных этапов развития работ в области технологии центробежного формования кварцевых огнеупоров приведен в публикациях [1–3, 15–18]. На современном этапе развития технология центробежного формования изделий с керамобетонной структурой предусматривает применение ВКВС плавленного кварца высокой плотности с содержанием частиц крупнее 63 мкм около 15 % с последующим введением зернистого полифракционного заполнителя (дробленого, рассеянного и отмагниченного плавленного кварца) с d_{\max} до 1,5 мм в количестве до 50 % [1, 3]. Полученная при этом формовочная система характеризуется саморастекаемостью при влажности в пределах 6–7 %. За счет этого и оптимизированного по скорости и продолжительности процесса центробежного формования представляется возможным получить полуфабрикат с относительно равномерным по его толщине зерновым составом и существенно пониженной пористостью (порядка 12 %). В среднем по толщине стенки полуфабрикат характеризуется содержанием около 35 % частиц размером менее 50 мкм (условно — частицы матричной системы) и 65 % полифракционного зернистого заполнителя с диапазоном частиц 0,05–1,5 мм (рис. 1). При этом содержание фракций 50–100, 100–500 мкм и 0,5–1,5 мм ориентировочно составляет 15,

20 и 30 % соответственно. С учетом различной плотности матричной системы ($\rho_k \sim 1,90 \text{ г/см}^3$) и зернистого заполнителя ($\rho_k \sim 2,15 \text{ г/см}^3$) объемное содержание последнего в структуре центробежноформованного полуфабриката составляет около 62 %, а матричной системы — 38 % соответственно. По сравнению с полуфабрикатом, полученным шликерным литьем, в том числе и с зернистым заполнителем [12–14, 17], матричная система изделий центробежного формования отличается не только ее пониженной долей, но и относительно меньшим содержанием тонких и сверхтонких частиц ввиду их частичного удаления в виде твердой фазы слива [4, 15, 16, 17]. Вследствие этого процессы спекания, кристобалитизации и упрочнения кварцевых огнеупоров зернистого строения, полученных центробежным формованием, заметно отличаются от процессов, происходящих в материалах, полученных шликерным литьем [12–14].

В отличие от кварцевых керамобетонов, формуемых методами вибролитья и вибропрессования и обычно характеризующихся содержанием макропор (захваченного воздуха), структура центробежноформованных лишена этих дефектов [3, 17, 19, 20, 21]. Благодаря этому достигаются пониженные показатели пористости, повышенные — прочности и коррозионной стойкости. На рис. 1 показана макроструктура материала керамобетонной теплозащитной трубы центробежного формования [22]. Подобные изделия в большей части своего объема характеризуются равномерной зернистой структурой, и только внутренняя их часть (рабочий канал) отличается более тонкозернистой структурой. Из рис. 1, а очевидны полифракционный состав заполнителя и достаточно плотная упаковка частиц в матричной системе материала. Большинство частиц характеризуется анизотропной формой, а самые крупные из них содержат поры диаметром до 20–30 мкм, что характерно для непрозрачного кварцевого стекла [12, 17]. Внутренняя рабочая часть изделия (см. рис. 1, б) характеризуется относительно равнозернистой структурой и отсутствием крупных частиц заполнителя (d_{\max} в пределах 50–100 мкм).

В отличие от сталеразливочных огнеупоров применительно к центробежноформованным крупногабаритным кварцевым оболочкам роликов, применяемым для транспортировки стальной ленты в печах термообработки динамной стали [1, 18, 21], предъявляются определенные требования по качеству (степени шероховатости) рабочей поверхности. В этой связи технология получения таких изделий предусматривает

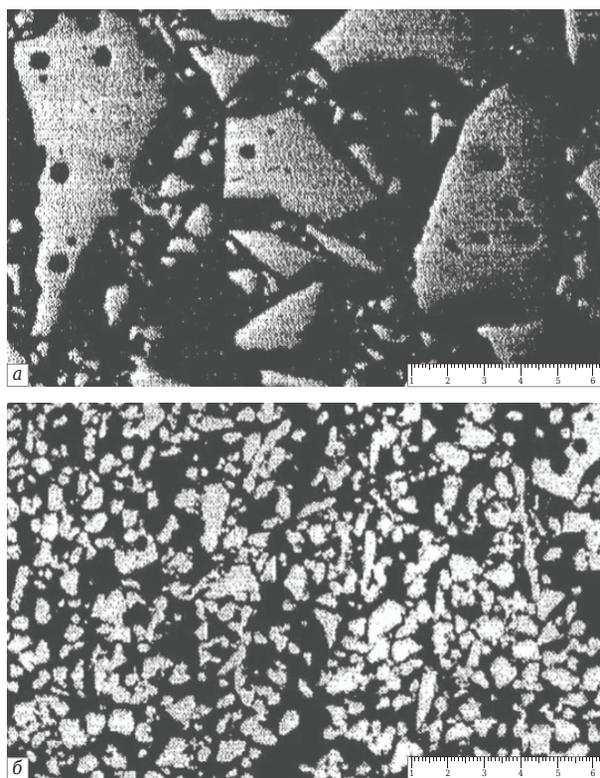


Рис. 1. Макроструктура материала центробежного формования: а — средняя зона по толщине теплозащитной трубы; б — внутренняя поверхность изделия

использование литейных систем со значительно меньшим содержанием зернистой фракции при d_{\max} в пределах 0,2–0,3 мм. Преимущественный размер частиц в средней зоне изделий находится в интервале 20–100 мкм, что соответствует данным рис. 1, б.

Для изучения поведения центробежноформованных материалов зернистого строения при повышенных температурах исследовали изменения линейных размеров образцов в процессе неизотермического нагрева в интервале 20–1500 °С; измерения были проведены на высокотемпературном dilatометре системы «Netzsch Dill 402 С», ФРГ. Во всем интервале температур скорость нагрева принята постоянной и составляла 5 °С/мин (300 °С/ч), т. е. общая продолжительность измерения 5 ч.

Для изучения влияния повышенных температур обжига на показатели свойств образцов, вырезанных из реальных предварительно обожженных изделий (теплозащитная кварцевая труба и оболочка ролика), были проведены опыты по дополнительной их термообработке в течение 30 мин в интервале 1200–1300 °С. Исходные образцы в виде вырезанных из изделий сегментов имели толщину стенки 30 мм для трубы и 45 мм для ролика и такую же высоту. Материал исходной опытной трубы после обжига при 1150 °С характеризовался линейной

усадкой 0,3 %, открытой пористостью и плотностью 12,0 % и 1,93 г/см³ соответственно. Аналогичные показатели для кварцевой оболочки

(температура обжига 1120 °С): линейная усадка 0,2 %, открытая пористость 16,5 %.

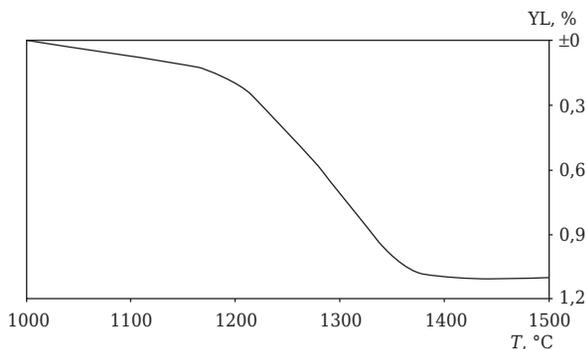


Рис. 2. Кривая непрерывной усадки YL образца кварцевого керамобетона центробежного формования в процессе неизотермического нагрева в dilatометре со скоростью подъема температуры 5 °С/мин (300 °С/ч)

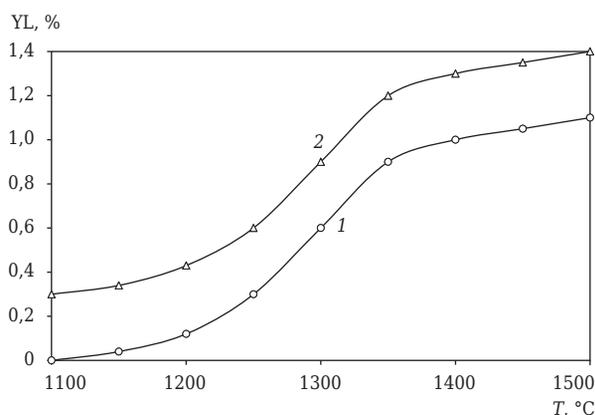


Рис. 3. Влияние температуры неизотермического нагрева в dilatометре (300 °С/ч) на YL образца кварцевого керамобетона центробежного формования (1); 2 — то же с учетом усадки в процессе предшествующего обжига изделия (1150 °С, 1,5 ч)

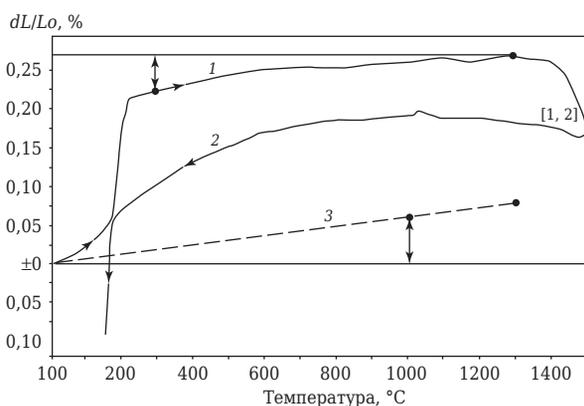


Рис. 4. Кривая относительного изменения размеров в процессе нагрева (1) и охлаждения (2) образца кварцевого керамобетона, подвергнутого предварительному изотермическому нагреву до 1500 °С; 3 — расширение образца плавленного кварца

Дилатометрические исследования. Влияние неизотермического нагрева на спекание и кристаллитизацию

Использование для исследований современного высокотемпературного dilatометра представило возможность не только изучить тепловое расширение, но и в широком интервале температур исследовать процессы неизотермического спекания и кристаллитизации материала. Было установлено, что вплоть до температуры неизотермического нагрева 1100 °С образец характеризуется близкой к прямолинейной зависимостью удлинения, определяемой его ТКЛР. Незначительная разница в значениях ТКЛР наблюдается при этом в интервале до 400 °С по сравнению с интервалом 400–1000 °С. Между тем максимальное удлинение образца при 1000 °С не превышает 0,070 %, что несколько выше, чем у исходного плавленного кварца (0,065 %).

Как следует из рис. 2, заметная усадка, вызванная эффектом спекания, отмечается уже при достижении температуры нагрева 1150 °С (0,04 %). Значительный ее рост отмечается в интервале 1200–1350 °С. В интервале 1350–1400 °С рост усадки резко уменьшается вследствие протекания сопутствующего при этом процесса кристаллитизации. В интервале 1400–1500 °С по той же причине рост усадки уменьшается до 0,1 %. Общий характер зависимости линейной усадки образца от температуры неизотермического нагрева в dilatометре показан кривой 1 на рис. 3.

Исходный образец, вырезанный из обожженного изделия, характеризовался исходной линейной усадкой 0,3 %. Поэтому суммарная усадка, согласно кривой 2 на рис. 3, при всех значениях температуры на 0,3 % выше, чем по кривой 1. Из характера кривой 1 следует, что интенсивный рост усадки (от 0,3 до 0,9 %) наблюдается в интервале 1250–1350 °С. Последующее повышение температуры на 100 °С (от 1350 до 1450 °С) сопровождается 4-кратным уменьшением роста усадки (только на 0,15 %). Это свидетельствует о прогрессирующем вкладе эффекта кристаллитизации материала по мере роста температуры неизотермического нагрева. На рис. 4 показаны данные по тепловому расширению и изменению линейных размеров кристаллитсодержащего образца после его предварительной температурной обработки на dilatометре в интервале 20–1500 °С. Из рис. 4 следует, что уже в самом начале нагрева до 100 °С проявляется разли-

ца в показаниях расширения опытного образца (кривая 1) и образца плавленного кварца (прямая 3). Существенный рост расширения, обусловленный переходом низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный (α), отмечается в интервале 150–220 °С. Максимальное значение ТКЛР при этом соответствует температуре 200 °С. При этом показатель роста при переходе составляет 0,225 %. При повышении температуры неизотермического нагрева от 220 до 880 и 1400 °С изменение длины образца весьма незначительно — 0,25 и 0,26 % соответственно. Это обусловлено тем, что в указанном интервале температур показатели ТКЛР и плотности α -кристобалита сопоставимы с аналогичными показателями плавленного кварца [17, 23].

Из сопоставления кривой 1 и прямой 3 (см. рис. 4) следует, что в интервале 300–1300 °С показатели линейного роста аналогичны и разница между ними находится в пределах точности измерения. Приведенные данные свидетельствуют о том, что кварцевые огнеупоры даже с определенным содержанием кристобалита в указанном интервале температур характеризуются высокой термостойкостью. Благодаря этому оказалось возможным повысить стойкость кварцевых сталеразливочных защитных труб, которые между плавками не охлаждались ниже 300 °С [22]. При повышении температуры нагрева от 1400 до 1500 °С отмечается значительное уменьшение показателя относительного роста образца (до 0,17 %). Обратный ход кривой 2 (см. рис. 4) в пределах температур охлаждения от 1400 до 600 °С аналогичен ходу кривой 1. При дальнейшем понижении температуры разница между кривыми нагрева и охлаждения возрастает вследствие понижения температурного интервала обратного перехода α - в β -кристобалит. Последний в этом случае оказывается довольно узким (175–150 °С) против 150–220 °С при первичном нагреве.

Следует отметить, что упорядоченный α -кристобалит превращается в низкотемпературный β -кристобалит при 270 °С [17, с. 80], т. е. точка этого перехода согласно нашим экспериментальным данным заметно сдвигается в сторону пониженных температур. Данное различие ранее было отмечено [23] применительно к кварцевой керамике с различным содержанием кристобалита [22, 24, с. 557]. При этом была обнаружена закономерность, состоящая в том, что по мере увеличения содержания кристобалита в керамике температура его перехода существенно возрастает вплоть до 250–260 °С [24, с. 557]. Обнаруженный эффект

понижения температурного интервала полиморфного превращения кристобалита с практической точки зрения представляется весьма ценным ввиду того, что заметно (на 50–100 °С) расширяется температурная область высокой термостойкости кварцевых огнеупоров с определенным содержанием кристобалита. Исходя из данных рис. 4 (рост образца в области температур кристобалитового перехода 0,225 %) и аналогичного значения роста для 100 %-ного кристобалита — 1,70 % [17, 25], по интерполяционному методу [26] можно оценить содержание кристобалита в материале на уровне 13 %.

Как было отмечено, значение ТКЛР изученного образца, вырезанного из кварцевого огнеупора с керамобетонной структурой, только незначительно отличается от ТКЛР исходного плавленного кварца. Поэтому можно предположить, что содержание кристобалита в образце огнеупора не превышает 2 %, хотя с учетом предшествующего обжига при 1150 °С он уже находится в предкристобалитном состоянии. Последующий неизотермический нагрев образца на протяжении 1 ч в интервале 1200–1500 °С сопровождается повышением содержания кристобалита до 13 %.

При рассмотрении кинетики и механизма кристобалитизации кварцевых огнеупоров зернистого строения следует учитывать влияние на этот процесс фактора поверхности раздела фаз [17, 18]. Поэтому с учетом того, что кристобалитизация начинается на поверхности, в данном случае важную роль играет повышенный интервал размера частиц. Вследствие этого вполне очевиден тот факт, что для частиц со значительной разницей в дисперсности (например, 5 мкм и 0,5 мм) в случае сопоставимой толщины кристобалитового слоя его объемное содержание будет отличаться в десятки и даже сотни раз. Поэтому степень кристобалитизации матричной системы (частицы в пределах 0,1–50 мкм) и заполнителя (0,05–1,5 мм) в кварцевых огнеупорах зернистого строения кардинально различается. Эта разница в кристаллизационной способности матричной системы и зернистого заполнителя существенно увеличивается еще и вследствие того, что содержание примесей, ускоряющих кристобалитизацию материала, в исходном плавном кварце или заполнителе примерно на 1 % ниже, чем в твердой фазе матричной системы [1, 17, 18, 27].

Одна из разновидностей наработки «технологических» примесей обусловлена намолотом при мокром измельчении ВКВС высокоглиноземистых мелющих тел и футеровки мельниц. Последние в качестве нежелательных приме-

сей содержат 3,55 % (CaO + MgO), 0,72 % Na₂O, 0,28 Fe₂O₃ [24, 27]. Все эти оксиды даже при малом их содержании являются интенсификаторами кристобалитизации плавленного кварца [25].

Учитывая рассмотренные факторы применительно к процессу кристобалитизации образца кварцевого керамобетона (см. рис. 4),

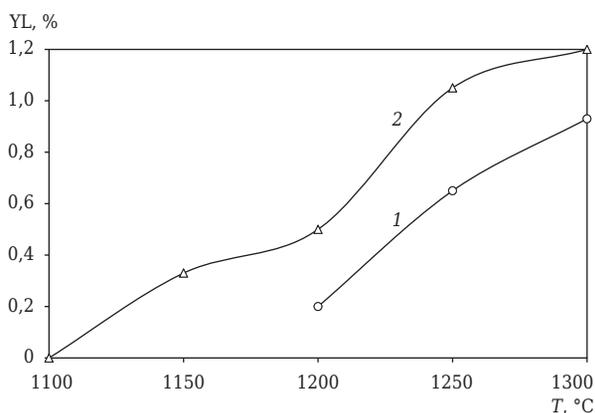


Рис. 5. Влияние температуры дополнительного обжига (выдержка 30 мин) на YL (1); 2 — то же с учетом усадки в процессе предшествующего обжига изделия при 1150 °C, 1,5 ч

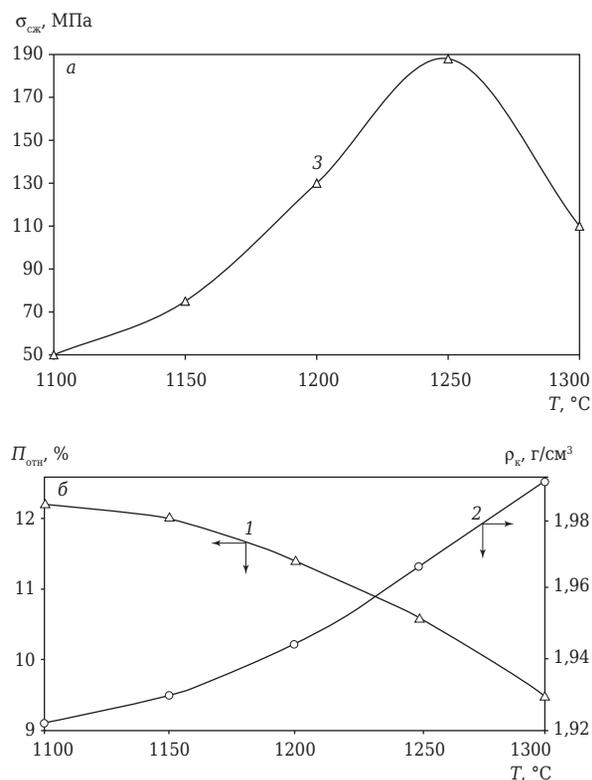


Рис. 6. Влияние температуры обжига на показатели $P_{отк}$ (1), ρ_k (2) и $\sigma_{сж}$ (3) образцов центробежного формования при продолжительности изотермической выдержки при 1000 и 1150 °C 1,5 ч, при 1200–1300 °C 0,5 ч. Скорость нагрева 300 °C/ч

характеризуемого общим содержанием кристобалита 13 %, можно допустить следующее. С учетом того что объемное содержание в нем матричной системы составляет около 38 %, а заполнителя 62 %, можно предположить, что значительная доля кристобалита (например, 60–70 %) образована в матрице, а меньшая (30–40 %) — в заполнителе. В соответствии с этим предположением доля кристобалита в матричной системе составит порядка 23–26 %, а в заполнителе 2–3 %.

Следует отметить, что исключительно высокая термостойкость кварцевых сталеразливочных огнеупоров с керамобетонной структурой позволяет их применение без предварительного разогрева («холодный старт»). Это является явным их преимуществом по сравнению с корундографитовыми, которые требуют проведения предварительного разогрева до 1000 °C.

Влияние температуры обжига на свойства материалов

На образцах, вырезанных из серийных изделий (теплозащитная труба и оболочка ролика), были проведены опыты по кратковременному (30 мин) их обжигу в лабораторной электропечи при 1200, 1250, 1270, 1300 °C. Скорость подъема температуры до заданной во всех случаях была постоянной — 5 °C/мин (300 °C/ч), как и при дилатометрических исследованиях (см. рис. 2). На рис. 5 и 6 показано влияние температуры обжига на показатели линейной усадки YL, открытой пористости $P_{отк}$ и плотности ρ_k , а также предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов трубы с керамобетонной структурой (объемная доля заполнителя в материале ~62 %); при этом учтены показатели после обжига при 1100 и 1150 °C с выдержкой 1,5 ч. Из рис. 5 следует, что YL после дополнительного обжига при 1200 °C увеличивается на 0,2 %, а суммарно с предшествующим (кривая 2) составляет 0,5 %. При повышении температуры обжига до 1300 °C эти показатели увеличиваются до 0,9 и 1,2 % соответственно. В соответствии с YL изменяются также показатели $P_{отк}$ и ρ_k (см. рис. 6).

Следует отметить, что определенное влияние на $P_{отк}$ материала с керамобетонной структурой оказывает наличие микропор в относительно крупных зернах плавленного кварца, что следует из микроструктуры (см. рис. 1). Вследствие этого показатели $P_{отк}$ этих материалов повышаются на 1,0–1,5 %. Снижение $P_{отк}$ от 12,0 до 10,6 % (обжиг при 1150 и 1250 °C соответственно) сопровождается резким ростом $\sigma_{сж}$ — от 75 до 185 МПа. Несмотря на то что после обжига при 1300 °C $P_{отк}$ достигает

9,5% $\sigma_{сж}$ значительно снижается — примерно в 1,7 раза. Это обусловлено не только заметной кристобалитизацией материала (прежде всего матричной системы), но и проявлением эффекта нескомпенсированной усадки, характерного для огнеупоров зернистого строения [19].

Анализ и сопоставление показателей Y_L как в процессе неизотермического нагрева в высокотемпературном dilatометре (см. рис. 2, 3), так и при изотермическом обжиге с выдержкой 30 мин (см. рис. 5) показывает, что разница между ними при сопоставимых температурах незначительна. Это следует из рис. 7. При анализе показанных на рис. 7 данных исходили из того, что скорость подъема температуры при измерении усадки в dilatометре (см. рис. 2), а также в процессе нагрева до заданной температуры изотермической выдержки в процессе обжига была одной и той же (5 °C/мин). Поэтому вполне обоснованно считать, что обожженные образцы перед началом изотермической выдержки (30 мин при всех температурах, показанных на рис. 7) характеризовались такими же показателями усадки, как и образцы при нагреве в dilatометре до тех же температур.

Из сопоставления показателей Y_L при неизотермическом нагреве (см. рис. 7) и аналогичных с дополнительным изотермическим обжигом следует, что уже на стадии нагрева достигается значительное или преимущественное уплотнение (спекание). Так, значение Y_L при 1200 °C на стадии нагрева составляет 65% от Y_L после обжига, а при 1250 и 1300 °C — 45 и 70% соответственно. Таким образом, и в случае центробежноформованных материалов по аналогии с предыдущими данными для образцов шликерного литья [12–14, 17] весьма существенная доля спекания отмечается на стадии неизотермического нагрева.

Влияние температуры дополнительного обжига на свойства образцов, вырезанных из оболочки ролика, показано на рис. 8. По сравнению с исходным (после обжига при 1120 °C) значением $Y_L = 0,2\%$ по мере повышения температуры дополнительного обжига значения Y_L существенно возрастают до 1,05 и 1,75% при 1250 и 1300 °C соответственно. По мере роста усадки снижается $P_{отк}$ и резко увеличивается $\sigma_{сж}$, достигая максимума (80 МПа) при 1250 °C (кривая 3). При обжиге при 1300 °C, хотя и сопровождающем уменьшением $P_{отк}$, значение $\sigma_{сж}$ заметно понижается, что связано преимущественно с заметной кристобалитизацией материала [4, 17].

В технологии производства крупногабаритных огнеупорных изделий, и особенно с относительно высокими требованиями по точности

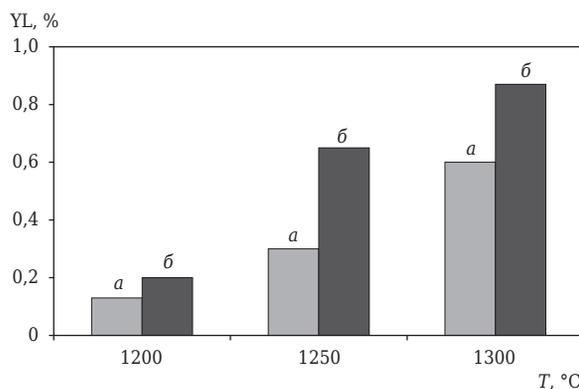


Рис. 7. Влияние температуры неизотермического нагрева в dilatометре (а) и изотермического обжига продолжительностью 30 мин (б) на Y_L образцов кварцевого керамобетона центробежного формования

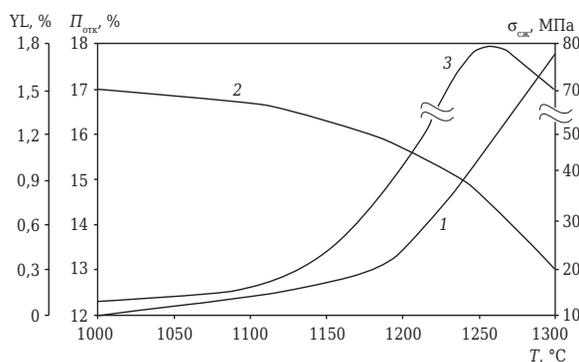


Рис. 8. Влияние температуры обжига на Y_L (1), $P_{отк}$ (2) и $\sigma_{сж}$ (3) образцов центробежного формования, вырезанных из кварцевой оболочки роликов с толщиной стенки 45 мм, при продолжительности изотермической выдержки при 1000, 1120 °C 1,5 ч, при 1200–1300 °C 0,5 ч. Скорость нагрева 300 °C/ч

размеров, исключительную роль играет фактор линейной или объемной усадки при обжиге [1, 4–6, 17]. В этом аспекте весьма важной является взаимосвязь показателей линейной усадки и прочностных свойств ввиду того, что во многих случаях качественным или контрольным показателем является прочность [18]. В отмеченном аспекте представляет интерес рассмотренная зависимость для материалов двух типов, показанная на рис. 9. У материала, соответствующего кривой 1 (кварцевый керамобетон центробежного формования), отмечается резкий рост $\sigma_{сж}$ при увеличении Y_L до 1,0%. При повышении Y_L до 1,2% $\sigma_{сж}$ заметно снижается вследствие не только кристобалитизации материала, но и проявления эффекта нескомпенсированной усадки [19]. Исходя из анализа рис. 5, 8 и 9 следует очевидный вывод о том, что рассматриваемые кварцевые огнеупоры с керамобетонной структурой можно характеризовать как крайне низкоусадочные. Так, при

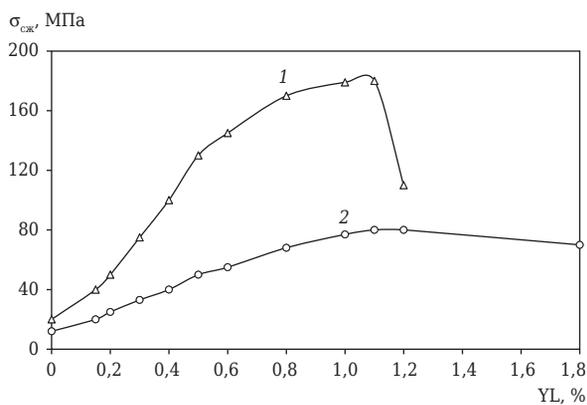


Рис. 9. Влияние Y_L на $\sigma_{сж}$ образцов кварцевого керамобетона, вырезанных из теплозащитной трубы с толщиной стенки 30 мм (1) и из кварцевой оболочки роликов толщиной 45 мм (2)

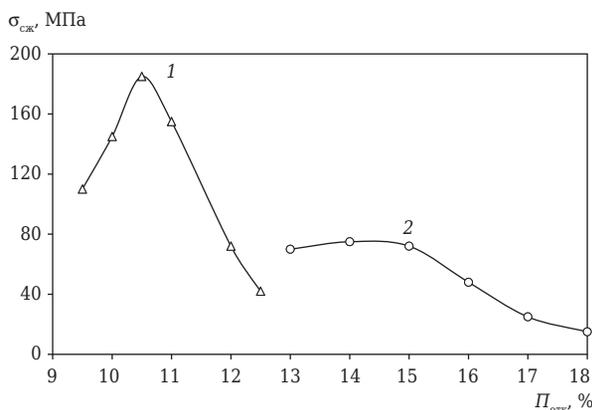


Рис. 10. Влияние $P_{отк}$ на $\sigma_{сж}$ образцов центробежного формования кварцевого керамобетона, вырезанных из теплозащитной трубы с толщиной стенки 30 мм (1) и из кварцевой оболочки роликов толщиной 45 мм (2)

Y_L при обжиге 0,3, 0,5 и 1,1 % показатели $\sigma_{сж}$ составляют 75, 130 и 180 МПа соответственно. Между тем для сталеразливочных огнеупоров рассматриваемого класса достаточными являются значения $\sigma_{сж} = 30 \div 50$ МПа, что достижимо при $Y_L = 0,1 \div 0,2$ % [18]. У материала, соответствующего кривой 2 (оболочки ролика), рост показателей $\sigma_{сж}$ по мере увеличения Y_L по отношению к кривой 1 значительно меньший. При Y_L 0,15, 0,40 и 1,1 % показатели $\sigma_{сж}$ равны 20, 40 и 80 МПа.

Одна из основных причин этого различия состоит в существенной разнице пористости как исходного полуфабриката, так и материала после обжига при сопоставимых температурах (см. рис. 6, 8). Не менее важной причиной является также структура сопоставляемых материалов. Для материала из оболочки роликов характерна значительная разница зернового распределения и показателей $P_{отк}$ по толщине стенки (45 мм). Определенное влияние на

показатели $\sigma_{сж}$, по всей видимости, оказывает и масштабный фактор, а именно размер (или объем) образцов для испытаний. Если для материала, соответствующего кривой 1, показатели среднего объема образцов для испытания составили 40 см³, то для кривой 2 — 100 см³. Все отмеченные факторы влияют также на зависимость показателей $\sigma_{сж}$ от $P_{отк}$ (рис. 10). Для кривой 1 при незначительном уменьшении пористости — с 12,0 до 10,7 % — значение $\sigma_{сж}$ увеличивается в 4 раза, а при дальнейшем понижении $P_{отк}$ $\sigma_{сж}$ снижается ввиду как заметной кристобалитизации, так и эффекта некомпенсированной усадки [19]. Для кривой 2 максимальное значение $\sigma_{сж}$ отмечается в области $P_{отк} = 14 \div 15$ %.

Применительно к сталеразливочным кварцевым огнеупорам, производимым в ОАО «Динур» по керамобетонной технологии, требования по их исходной механической прочности ($\sigma_{сж}$), определяемой непосредственно на кольцах, вырезанных из изделий, составляет обычно 30–50 МПа [18, с. 29]. Эти показатели обычно достигаются при значениях усадки при обжиге, не превышающих 0,3 %. Как следует из рис. 6, уже при незначительном повышении температуры обжига $\sigma_{сж}$ этих материалов резко увеличивается. Это дает основание предположить, что уже на первых стадиях службы кварцевых огнеупоров их прочностные показатели резко возрастают по сравнению с исходными. Вследствие в том числе и этого фактора повышается эрозионная стойкость огнеупоров этого класса. При этом следует учитывать и тот факт, что в отличие от других видов оксидной керамики показатели прочности при изгибе кварцевой керамики с ростом температуры до 1100–1150 °С значительно увеличиваются [18, 25, 28]. Этот эффект, по всей видимости, объясним уменьшением интенсивности напряжения у кончика трещины вследствие рассеяния энергии, происходящего путем пластической релаксации в вязкой стеклофазе на границах зерен [28, 29].

Следует отметить, что падение значений $\sigma_{сж}$ при повышенной температуре обжига (см. рис. 6, кривая 3) обусловлено определенной деструкцией материала при охлаждении за счет перехода высокотемпературной формы кристобалита в низкотемпературную. Реально в условиях разогрева и эксплуатации в интервале высоких температур (>1200 °С) прочность материалов по сравнению с исходной («холодной») повышается.

Таким образом, с использованием высокотемпературного дилатометра изучено влияние температуры неизотермического нагрева

на показатели усадки и кристобалитизации образца кварцевого керамобетона, вырезанного из тела изделия. На образцах двух типов кварцевых огнеупоров изучено влияние температуры дополнительного кратковременного (30 мин) обжига на их усадку, пористость и предел прочности при сжатии. Материал кварцевых огнеупоров с керамобетонной структурой характеризуется весьма низкой усадкой при обжиге. При значениях линейной усадки 0,3, 0,5, 1,1 % показатели $\sigma_{сж}$ составляют 75, 130 и 180 МПа соответственно. Для достижения нормируемой для аналогичных изделий $\sigma_{сж}$ (30–50 МПа) достаточной является усадка

при обжиге в пределах 0,1–0,2 %. Обнаружено, что переход образовавшегося при повышенных температурах α -кристобалита в низкотемпературный β -кристобалит протекает в интервале 150–220 °С, что значительно ниже, чем для упорядоченного кристобалита. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры с керамобетонной структурой характеризуются повышенной термостойкостью и в отличие от корундографитовых, нуждающихся в предварительном высокотемпературном разогреве, могут эксплуатироваться без последнего (так называемый «холодный старт»).

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
2. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
3. Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 311–317.
4. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.
5. Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Quartz steel – pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.
6. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.
7. А. с. 165289. Способ формования керамических изделий / Ю. Е. Пивинский, И. Б. Волчек, Е. В. Рожков ; заявл. 03.04.89 ; опублик. 08.02.91, Бюл. № 21.
8. А. с. 1628460. Способ формования сталеразливочных стаканов / И. Б. Волчек, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, Е. В. Рожков ; заявл. 31.07.89 ; опублик. 15.10.90.
9. Пат. 2122534. Способ изготовления литого сталеразливочного огнеупора / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В. ; заявл. 24.07.97 ; опублик. 27.11.98, Бюл. № 33.
10. Пат. 21009714. Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З. ; заявл. 27.02.97 ; опублик. 23.02.98, Бюл. № 12.
11. Пат. 2109713. Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных стаканов / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З. ; заявл. 27.02.97 ; опублик. 23.04.98, Бюл. № 12.
12. Пат. 2272012. Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М. ; заявл. 22.08.05 ; опублик. 20.03.06, Бюл. № 8.
13. Пат. 2153481. Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В. ; заявл. 18.06.98 ; опублик. 27.07.00, Бюл. № 21.
14. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.
15. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.
16. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.
17. Пивинский, Ю. Е. Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.
18. Pivinskii, Yu. E. Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and regularities of the process / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 551–558.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 6–9.

Pivinskii, Yu. E. Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

19. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

21. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

22. **Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разлива стали / Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.

Pivinskii, Yu. E. Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii, A. V. Makarov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.

23. **Литовская, Т. И.** Особенности теплофизических свойств безобжиговой кварцевой керамики на

основе ВКВС / Т. И. Литовская, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.

Litovskaya, T. I. Features of the thermophysical properties a highly concentrated ceramic binder suspension-base unfired quartz ceramic / T. I. Litovskaya, Yu. E. Pivinskii, F. S. Kaplan [et al.] // Refractories. — 1990. — Vol. 30, № 11/12. — P. 701–705.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Metallurgia, 1974. — 264 с.

26. **Нишанова, И. Е.** К вопросу получения изделий из кварцевого стекла методами керамической технологии / И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман // Высокотемпературные материалы : сб. статей. — М. : Metallurgia, 1966. — С. 82–91.

27. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные суспензии непрозрачного кварцевого стекла и материалы на их основе / Ю. Е. Пивинский, Н. Г. Котова, Ф. С. Каплан // Огнеупоры. — 1986. — № 6. — С. 14–19.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated suspensions of nontransparent fused quartz and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, N. G. Kotova, F. S. Kaplan // Refractories. — 1986. — Vol. 27, № 5. — P. 318–323.

28. **Пивинский, Ю. Е.** Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Ю. Е. Пивинский. — Л. : Наука, 1989. — С. 109–125.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Metallurgia, 1990. — 274 с. ■

Получено 17.07.15
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2015
Technologies · Innovations · Materials
October 20 – 23 · Messe München
ceramitec.de

Ceramitec 2015 – Технологии, Инновации, Материалы
20–23 октября 2015 г. г. Мюнхен, Германия
<http://www.ceramitec.de/en/home>

ЭКСПЛУАТАЦИЯ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ ЦЕМЕНТНЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ*

Рассмотрены требования и условия эксплуатации огнеупоров в футеровках вращающихся печей цементной промышленности. Исследованы возможные направления повышения эффективности использования огнеупоров в цементной промышленности. На основе анализа стойкости футеровки и свойств огнеупоров предложена классификация факторов, влияющих на длительность работы вращающихся печей для цементной промышленности.

Ключевые слова: огнеупоры, вращающаяся печь, состав и структура огнеупора, эксплуатационные факторы.

В последние десятилетия в производстве огнеупоров для цементной промышленности наблюдается значительный прогресс. Удельное потребление огнеупоров достигло 0,58 кг/т цементного клинкера по сравнению с 1,2 кг/т в 1970 г. Среди тепловых агрегатов в цементной отрасли наибольшее распространение получили вращающиеся печи, эксплуатация огнеупорной кладки в которых происходит в очень сложных условиях. Кроме химического взаимодействия с перерабатываемым продуктом футеровка испытывает температурные напряжения, вызываемые перепадом температур, а также воздействием механической нагрузки от давления корпуса печи, многократно повторяющихся знакопеременных нагрузок на опорах.

Снижение себестоимости является главной задачей производителей цемента по всему миру. В решении этой проблемы большую роль играет служба огнеупоров во вращающихся печах. Футеровка вращающихся печей выполняет ряд функций [1–5]. Во-первых, она служит транспортной поверхностью, по которой движется перерабатываемый материал, поэтому она должна хорошо сопротивляться истирающим воздействиям. Во-вторых, она является поверхностью, аккумулирующей тепло и передающей его затем обжигаемому материалу. Из общего количества тепла только 47–48 % передается горячими газами непосредственно нагреваемому материалу, примерно 45–47 %

тепла аккумулируется футеровкой, а затем передается обжигаемому материалу. Остальные 5–7 % тепла теряются с отходящими газами в атмосферу. Третья и основная функция футеровки — теплоизоляция, которая сохраняет тепло для проведения технологического процесса, а также предохраняет корпус печи от перегрева. Полагают [4], что температура корпуса печи не должна превышать 350 °С, так как при более высоких температурах, когда в корпусе печи возникают большие растягивающие напряжения, а его прочность резко падает, создаются условия для разрушения корпуса. При 450 °С прочность стали уменьшается в несколько раз по сравнению с прочностью при 20 °С.

Теплоизоляционные свойства футеровки являются критерием ее износа. Поэтому надежность и долговечность футеровки печей необходимо рассматривать как с подбора химико-минерального состава огнеупора, так и с оптимальных конструктивных решений. Основные требования, предъявляемые к огнеупорным изделиям для футеровки печей [6, 7]: высокая плотность и прочность при сжатии, низкие пористость и газопроницаемость, повышенная стойкость к истиранию, наличие коррозионно-стойкой связки, низкая теплопроводность, особенно при выполнении футеровки в один окат (однослойной). Основным критерием технико-экономической оценки качества огнеупоров во всем мире является удельный расход огнеупоров на 1 т продукта. Из табл. 1 следует, что все страны в мире за последние годы снижали расход огнеупоров. Так, в 1950 г. удельный расход огнеупоров составлял 2,2 кг/т цемента, к 2008 г. он уменьшился в 3 раза. Уменьшение расхода огнеупоров обусловлено заметным повышением качества футеровочных материалов

* По материалам семинара «Огнеупоры и огнеупорные футеровки цементных печей» (18–21 мая 2015 г., Московская обл., Наро-Фоминский р-н).

✉
И. Д. Кащеев
E-mail: kir77766617@yandex.ru

Таблица 1. Удельный расход огнеупоров в мире в период 1950–2008 гг., кг/т

Огнеупоры	1950 г.	1980 г.	2000 г.	2008 г.
Для производства стали в мире:	~60	30	18	16
в Японии	–	15	11	8
в Европе	~60	17	12	10
в США	~50	20	12	11
в Китае	–	55	30	23
Для производства:				
цемента	2,2	1,2	0,9	0,7
стекла	15	12	6	5
меди	–	6	4	2
алюминия	26	20	14	10

Таблица 2. Термические и физические свойства $MgAl_2O_4$, MgO и Al_2O_3

Показатели	$MgAl_2O_4$	MgO	Al_2O_3
Теплопроводность, Вт/(м·К)	5,9	7,1	6,3
ТКЛР, $10^{-6} K^{-1}$	7,6	13,5	8,8
Плотность, г/см ³	3,58	3,58	3,99
Температура плавления, °С	2135	2800	2050

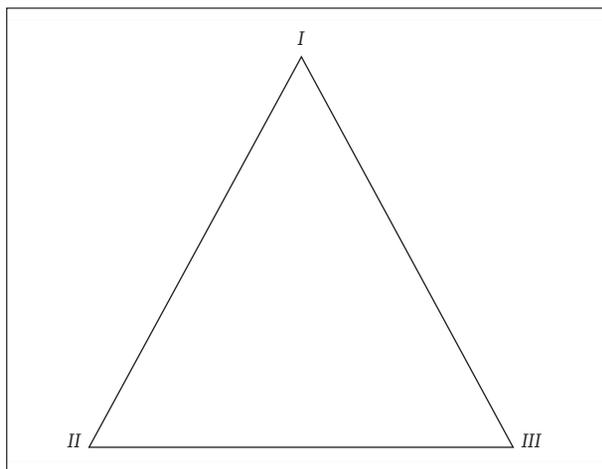


Рис. 1. Факторы, определяющие стойкость футеровки печей

и изделий, использованием новых видов огнеупоров и способов ремонта футеровки и др.

Техническим основанием повышения эффективности применения огнеупоров послужило изменение типа периклаза в производстве периклазосодержащей продукции. Сначала периклазовые огнеупоры производили из намертво обожженного периклаза, затем из крупнокристаллического намертво обожженного периклаза, сейчас применяют плавленный периклаз. К числу новых современных огнеупорных материалов, освоенных зарубежной и отечественной огнеупорной промышленностью, относятся спеченная и плавная благородная шпинель, табулярный глинозем, диспергиру-

ющий и реактивный глинозем, микрокремнезем, различные нанодисперсные порошки оксидного состава, органические связки нового поколения и др. Освоение производства благородной шпинели и изделий и масс на ее основе следует считать основным достижением российской огнеупорной промышленности за последние десятилетия. Шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$) является высокоогнеупорным соединением с температурой плавления 2135 °С. В табл. 2 представлены некоторые свойства шпинели в сравнении с MgO (периклаз) и Al_2O_3 (корунд). Разница в величинах ТКЛР этих фаз является причиной высокой устойчивости шпинели к термическим ударам.

При эксплуатации вращающихся печей на футеровку воздействуют ряд факторов, которые условно разделены на три группы [1]. Предлагается другая классификация факторов, основанная на приоритете огнеупорных материалов (рис. 1), в которой термические и механические факторы объединены в термомеханические. Состав, структура и свойства огнеупоров выделены в отдельный самостоятельный фактор, который влияет не только на химические свойства футеровки, но и на термомеханические нагрузки в процессе эксплуатации. Заметно возросла роль эксплуатационных факторов, на которые влияют технологические параметры производства цементного клинкера. К ним относятся:

I — состав и структура (пористость, плотность, размер и распределение пор, тепло-

проводность, газопроницаемость, размер кристаллов, распределение кристаллической и стекловидной фаз и др.);

II — термомеханические и конструктивные свойства (прочность при высокой температуре, модуль упругости, ТКЛР, ползучесть), размеры теплового агрегата, способы загрузки и выгрузки и др.);

III — эксплуатационные параметры (температурный режим, состав шлака и расплава, скорость движения расплава и газов в печном пространстве, длительность отдельных периодов кампании, формирование гарнисажа и др.). Следует отметить, что эксплуатационные факторы могут изменяться по ходу кампании теплового агрегата.

Колебания температуры в процессе эксплуатации отрицательно влияют на состояние огнеупорной кладки, особенно для огнеупоров с высоким ТКЛР. От ТКЛР зависит величина напряжений, возникающих в кладке при ее нагревании, и особенно при резком изменении температуры в печи. Например, если линейное расширение шамотного кирпича при 1000 °С составляет около 0,4 %, то для хромитопериклазового изделия оно достигает 0,9 %, т. е. более чем в 2 раза выше (рис. 2). Существует (на основе практики применения огнеупоров) предельное расширение огнеупорных материалов в интервале от 20 до 1000 °С, %: шамотные 0,5–0,7 %, диасовые 1,2–1,4 %, периклазовые 1,3–1,4 %, хромитопериклазовые 0,8–0,9 %, форстеритовые 1,1 % [8].

Огнеупорные материалы, как правило, многофазны. Они обычно состоят из нескольких кристаллических и аморфных фаз. Очевидно, что их расширение представляет некоторую аддитивную величину, определяемую ТКЛР всех слагающих фаз. Чем больше различаются ТКЛР отдельных фаз, тем более значительными окажутся возникающие в изделиях расширения при колебании температуры и, следовательно, появляющиеся нарушения, тем более вероятным будет и разрушение изделий вследствие этих напряжений.

Термомеханические напряжения в футеровке считаются наиболее опасными, особенно когда они возникают при колебаниях температуры. Колебания температур в поверхностном слое футеровки вызывают разрыхление макроструктуры огнеупоров, появление трещин и снижение прочности огнеупоров. Гарнисаж (обмазка) способствует падению градиента температур, так как снижает температуру на контакте огнеупорная футеровка–обмазка. Поэтому формирование гарнисажа является условием для повышения стойкости футеровки.

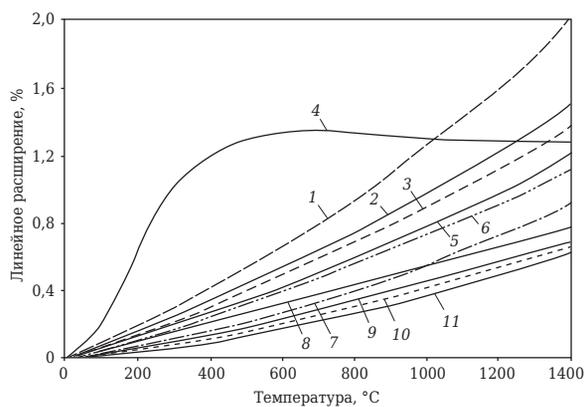


Рис. 2. Зависимость линейного расширения различных огнеупоров от температуры: 1 — периклазовые; 2 — хромитопериклазовые; 3 — хромитовые; 4 — диасовые; 5 — бадделлитовые (стабилизированные); 6 — корундовые (99 % Al_2O_3); 7 — корундовые (90 % Al_2O_3); 8 — шамотные; 9 — силлиманитовые; 10 — цирконовые; 11 — карбидкремниевые

Однако при переходе с периклазохромитовой футеровки на периклазошпинельную образование гарнисажа заметно уменьшается вследствие более высокой химической стойкости периклазошпинельных огнеупоров к продуктам синтеза цементного клинкера. Огнеупорные футеровочные материалы являются неоднородными, состоящими из кристаллической и аморфной фаз, поведение которых при нагревании и колебаниях температуры сильно различается. При высоких температурах и скачке температур возможна пластическая деформация; если ее величина достигнет значения величины теплового расширения, термостойкость материала может быть очень большой.

Эксплуатационные факторы можно повышать конструктивными и технологическими приемами. Правильная конструкция отдельных элементов кладки обеспечивает устойчивость и плотное прилегание кладки к корпусу печи, устраняет попадание горячих газов в образующиеся зазоры и тем самым нагрев и деформацию корпуса печи, разрушение футеровки. К технологическим приемам относится строгое соблюдение технологического режима обжига, что способствует стабилизации теплового режима, исключает необходимость переводов на тихий ход, уменьшает колебания температуры в футеровке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа стойкости футеровки и свойств огнеупоров предложена классификация факторов, влияющих на длительность работы вращающихся печей для цементной промышленности.

Библиографический список

1. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топков. В 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров ; под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Грищенко. — М. : Интернет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
2. **Ильина, Н. В.** Футеровка цементных вращающихся печей / Н. В. Ильина, Т. Н. Сохацкая. — М. : Стройиздат, 1965. — 267 с.
3. **Шубин, В. И.** Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М. : Стройиздат, 1975. — 182 с.
4. **Ходоров, Е. И.** Печи цементной промышленности / Е. И. Ходоров. — М. : Стройиздат, 1968. — 456 с.
5. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учебное пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. — 352 с.
6. **Ярушина, Т. В.** Новые хромитопериклазовые огнеупоры Группы «Магнезит» для вельц-печей цинкового производства / Т. В. Ярушина, В. В. Смертин, Д. Ю. Язовских [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 114–121.
7. **Казанбаев, Л. А.** Служба футеровки вельц-печей цинкового производства / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, А. В. Колесников [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 82, 83.
8. **Кащеев, И. Д.** Футеровка дуговых электросталеплавильных печей / И. Д. Кащеев, И. П. Басьяс, Г. А. Фарафонов [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 192 с. ■

Получено 27.05.15
© И. Д. Кащеев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IREFCON 2016 — 11-я Индийская международная конференция по огнеупорам

20–22 января 2016 г. г. Хайдарабад, Индия

Тематика

- Оценка качества сырья по термомеханическим показателям
- Производства чугуна и стали в Индии: перспективы для будущих технических кадров
- Торкретирование шахты доменной печи
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Новейшие достижения в контроле огнеупоров и оборудовании
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Потребление легковесных огнеупоров
- Снижение стоимости огнеупоров путем систематического их совершенствования

www.irefcon.org

К. Т. Н. В. Г. Леонов¹, К. Т. Н. Г. А. Афонина¹ (✉), В. Н. Дёмкин²

¹ Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Новомосковск Тульской обл., Россия

² ООО «Полипласт» г. Новомосковск Тульской обл., Россия

УДК 666.762.64-127

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЕРИКЛАЗОВОЙ КЕРАМИКИ

Приведена сравнительная оценка способов получения пористой периклазовой керамики. В качестве наполнителя использованы электроплавленный периклаз и пористые гранулы периклаза, в качестве выгорающей добавки — опилки и гранулы мочевины. Исследовано влияние гранулометрического состава наполнителя, вида и количества спекающих и выгорающих добавок на пористость, прочность и газопроницаемость керамики.

Ключевые слова: пористая периклазовая керамика, электроплавленный периклаз, высокоглиноземистый цемент (ВЦ), пористость, прочность, газопроницаемость.

Периклаз является перспективным материалом для изготовления высокоогнеупорных изделий благодаря исключительно высокой шлакоустойчивости к металлургическим шлакам. Однако периклаз имеет высокий ТКЛР, обуславливающий низкую термостойкость, а также повышенную летучесть, особенно в восстановительных условиях и в вакууме, что резко снижает предельную температуру применения [1]. К недостаткам периклаза, существенно влияющим на выбор технологии его изготовления, относится также его гидратируемость. Этим объясняются ограниченное использование периклаза для изготовления пористых материалов шликерным способом и небольшое количество работ, посвященных этой теме.

Получение и применение пористых периклазовых огнеупоров целесообразно в тех случаях, когда требуется устойчивость в щелочных средах. Перспективно применение пористых периклазовых огнеупоров в качестве носителей катализаторов, фильтров. Так, при получении керамических фильтров на основе оксида магния для рафинирования прецизионных сплавов были выбраны в качестве выгорающей добавки бисерный полистирол и водная эмульсия ПВА в качестве связующего [2]. После обжига при 2000 °С в вакууме размер пор составил 1–5 мм. В установках ковш-печь для продувки стали инертными газами успешно используют фурмы, изготовленные из шихты, состоящей из 90 % зернистого и 10 % тонкомо-

лотого плавленного периклаза, и обожженные при 1700–1750 °С [1].

Обзор литературы показал, что получение высокопористой периклазовой керамики представляет сложную технологическую задачу. Определенные успехи в этом направлении достигнуты при использовании метода полусухого прессования крупнозернистой фракции периклаза с добавлением тонкомолотого порошка, активирующего спекание. Для интенсификации спекания и снижения температуры обжига до 1600–1650 °С в состав исходной шихты вводят минерализатор в виде солей или гидроксидов. Одновременно растворы солей или суспензии гидроксидов играют роль технологической связки на стадии прессования. Известно, что добавки Al₂O₃ активируют спекание за счет образования алюмомагнезиальной шпинели на поверхности зерен периклаза. Применение пористых гранул периклаза, получаемых распылением шликера в распылительной сушилке или протиркой через сито пластичной массы с последующей сушкой и обжигом, способствует повышению пористости.

Одним из перспективных способов получения высокопористой керамики является пропитка легко удаляемого наполнителя в виде гранул (ледяных или парафиновых) высококонцентрированными водными суспензиями на основе оксидов или глинистых материалов [3]. Применительно к периклазовой керамике этот способ нежелателен вследствие гидратируемости оксида магния. Поэтому в данной работе предлагается опробовать пропитку слоя гранул мочевины термопластичным шликером на основе порошка оксида магния.

Таким образом, задача настоящей работы — выбор магнийсодержащего компонента



Г. А. Афонина

E-mail: afonina.galina@gmail.com

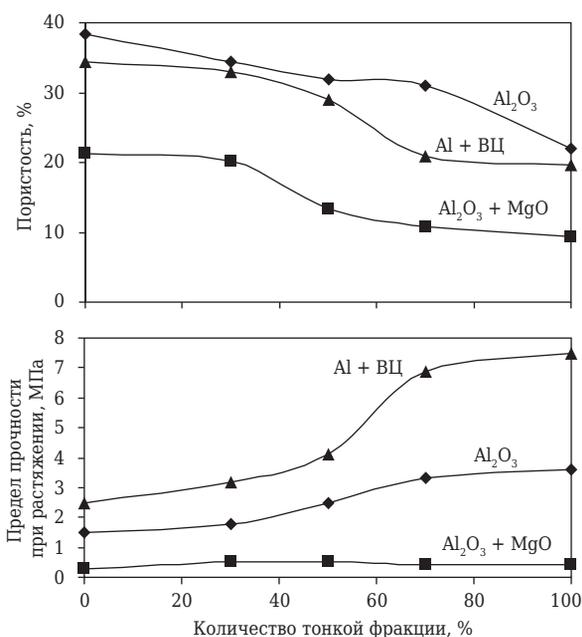


Рис. 1. Зависимости пористости и предела прочности при растяжении образцов на основе электроплавненого периклаза с добавками Al₂O₃, Al + ВЦ, Al₂O₃ + MgO от количества тонкой фракции

и добавок для получения высокопористой периклазовой керамики. Основные направления работы: изучение влияния вида и гранулометрического состава периклаза на свойства керамики, использование в качестве добавок, активирующих спекание, легкоразлагающихся при нагревании солей алюминия и магния, а в качестве порообразователей — древесных опилок и гранул мочевины. В качестве исходных магнийсодержащих компонентов выбраны электроплавненный периклаз (Япония), содержащий 98,1 % MgO; оксид магния квалификации ч. д. а., содержащий 98 % основного вещества. Спекорящие добавки вводили в виде растворимых солей алюминия и магния, гидроксида алюминия, высокоглиноземистого цемента марки ВЦ-70.

На первом этапе работы исследовали свойства пористой керамики на основе электроплавненого периклаза двух фракций с преобладающим размером зерен 0,63 и 0,04 мм в соотношении 100:0, 70:30; 50:50 и 0:100. В качестве добавок применяли 10 % Al₂O₃ в виде гидроксида алюминия и смесь 5 % Al₂O₃ и 5 % MgO, введенных в виде гидроксида алюминия и ацетата магния. Образцы прессовали под давлением 30 МПа и обжигали при 1650 °С. Качество образцов оценивали по показателям открытой пористости, предела прочности при сжатии или растяжении. Предел прочности при растяжении σ определяли методом диаметального сжатия и рассчитывали по формуле

$$\sigma = 2P/(\pi hd),$$

где P — разрушающаяся нагрузка, Н; h и d — высота и диаметр образца, мм.

Установлено, что при введении Al₂O₃ с увеличением количества тонкой фракции периклаза пористость образцов снижается и, соответственно, повышается их прочность (рис. 1). Это связано с ростом плотности упаковки зерен и образованием шпинели за счет взаимодействия Al₂O₃ с зернами наполнителя. Эффект упрочнения проявляется в большей степени для тонкой фракции периклаза. На начальной стадии спекания Al₂O₃ образует твердый раствор с периклазом, что способствует спеканию и упрочнению за счет развития прямых связей зерен; доля прямых связей увеличивается с повышением количества тонкой фракции периклаза. На заключительной стадии спекания образуется алюмомагнезиальная шпинель, что сопровождается увеличением объема. Вследствие этого усадка образцов после обжига незначительна и составляет 0,5–0,7 %.

Совместное введение Al₂O₃ и MgO приводит к снижению пористости образцов, одновременно уменьшается их предел прочности при растяжении до 0,3–0,5 МПа (см. рис. 1). По всей вероятности, взаимодействие между высокодисперсными оксидами добавки при 950–1250 °С с появлением шпинели способствует уплотнению образцов, но препятствует образованию прямых связей зерен наполнителя и, следовательно, упрочнению. Таким образом, для сохранения пористости и высокой прочности предпочтительнее использовать добавку Al₂O₃.

В настоящей работе в качестве спекорящей и упрочняющей добавки опробовали смесь 3 % высокоглиноземистого цемента (ВЦ) и 5 % алюминиевой пудры. Установлено, что с увеличением количества тонкой фракции периклаза от 0 до 100 % открытая пористость образцов снижается в 2 раза, а прочность возрастает в 3 раза (см. рис. 1). Положительное влияние этих добавок объясняется образованием алюминатов кальция и оксида алюминия при разложении продуктов гидратации цемента и появлением при температурах, близких к температуре обжига, расплава в системе CaO–Al₂O₃. Кроме того, уплотнению образцов способствует появление Al₂O₃ за счет окисления алюминиевой пудры и последующего образования шпинели. Поэтому у образцов, содержащих добавку Al + ВЦ, при обжиге наблюдается незначительное увеличение объема — на 0,5–1,0 %.

На примере составов на основе электроплавненого периклаза узкой фракции 0,4–0,8

Таблица 1. Состав и свойства образцов из масс на основе электроплавленного периклаза с добавкой ВЦ

Количество добавки ВЦ, мас. %	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности, МПа		Газопроницаемость, мкм ²	Линейная усадка, %
			при сжатии	при растяжении		
0	2,98	24,2	32	3,4	8,2	0,8
1	2,93	25,1	65	7,9	14,9	0,6
3	2,96	24,5	71	9,0	17,4	0,6
5	2,97	24,6	84	9,0	17,0	0,4

Таблица 2. Состав и свойства образцов на основе пористых гранул периклаза

Добавка	Линейная усадка, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Открытая пористость, %
Без добавок	11,2	0,3	46,2
Al ₂ O ₃ :			
3 %	12,4	1,0	48,3
5 %	10,8	1,5	45,2
10 %	13,1	5,2	46,8
Цемент:			
3 %	17,2	8,2	53,2
5 %	15,6	12,5	47,4

мм изучено влияние количества добавки ВЦ на пористость, прочность и газопроницаемость керамики. Отпрессованные под давлением 100 МПа образцы из масс влажностью 5–6 % обжигали при 1650 °С с выдержкой 3 ч. Установлено, что добавка 3–5 % ВЦ способствует значительному увеличению прочности образцов (табл. 1). Открытая пористость и плотность образцов при этом находятся на уровне этих показателей образцов без добавок, а газопроницаемость увеличивается в 2 раза. Среднегидравлический диаметр пор, рассчитанный по показателю газопроницаемости, увеличивается до 48 мкм. Образующиеся алюминаты кальция имеют более низкую плотность, чем периклаз, а количество расплава незначительно. Вследствие этого при введении добавок открытая пористость и плотность образцов практически не изменяются. Косвенным подтверждением этому служит их незначительная усадка (0,4–0,6 %) после обжига и уменьшение усадки с увеличением количества добавки.

Для повышения пористости целесообразно использовать пористый наполнитель, представляющий собой спеченные гранулы периклаза. Пористые гранулы получали протиранием через сито № 1 пластичной массы на основе порошка MgO квалификации ч. д. а. влажностью 15–18 % при 1400 °С. Пористость гранул составила 12–15 %. Добавки, активирующие спекание, вводили в виде раствора нитрата алюминия, суспензии гидроксида алюминия и

ВЦ. Образцы формовали виброукладкой гранул с использованием в качестве связки 10–12 % 5 %-ного раствора КМЦ. После обжига при 1650 °С пористость образцов с добавкой Al₂O₃ составила 45–48 %, предел прочности при растяжении 1–5 МПа (табл. 2). Добавка ВЦ способствует повышению прочности при сохранении высокой пористости образцов на основе пористых гранул периклаза. Поэтому такой материал можно рекомендовать для высокотемпературной теплоизоляции.

На втором этапе работы изучали свойства пористой керамики, полученной по методу выгорающих добавок. Для приготовления образцов использовали периклаз с размером зерен менее 0,04 мм, опилки фракции 0,63–1,0, добавку 10 % Al₂O₃. Образцы получали формованием из масс влажностью 15 %. Установлено, что введение опилок способствует повышению пористости до 32–36 %, но предел прочности при растяжении образцов не превышает 1,5 МПа. Так как причиной разрыхления и снижения прочности образцов может быть гидратация периклаза, особенно в случае использования высокодисперсного порошка, то в работе использовали органическую связку следующего состава, мас. %: парафин 83,0, петролатум 9,2, воск 5,9, олеиновая кислота 1,9. Количество связки было выбрано, исходя из получения минимальной вязкости шликера. Для снижения склонности к гидратации порошок MgO квалификации ч. д. а. предварительно обжигали при

Таблица 3. Состав и свойства образцов из масс на основе порошка периклаза с выгорающими добавками

Выгорающая добавка	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Газопроницаемость, мкм ²	Линейная усадка, %
Опилки:					
5 мас. %	2,81	27,4	5,6	0,4	18,0
7,4 мас. %	2,66	33,0	6,0	0,7	16,7
11,0 мас. %	2,25	41,3	1,9	63,1	14,8
Мочевина фракции:					
0,63–1,0 мм	2,28	43,7	3,2	1,3	18,7
1,0–1,6 мм	1,84	51,5	1,6	6,0	18,8

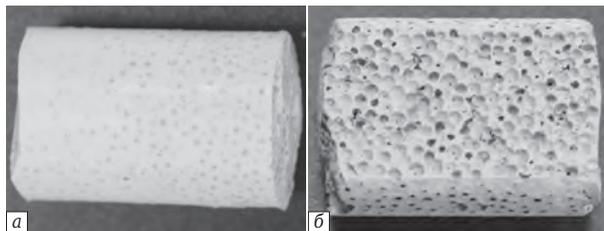


Рис. 2. Образцы, полученные методом пропитки слоя гранул мочевины термопластичным шликером, после отверждения связки (а) и после обжига (б)

1400 °С и дезагрегировали помолом до удельной поверхности частиц 10000 см²/г.

В качестве выгорающих добавок выбраны древесные опилки и гранулы мочевины. Опилки вводили в виде фракции 0,63–1,0 мм в количестве 5, 7,4 и 11,0 мас. % (50, 60 и 70 об. %), мочевины в виде фракций 0,63–1,0 и 1,0–1,6 мм. Для получения ячеистой структуры пористой керамики уплотненный слой гранул мочевины пропитывали термопластичным шликером на основе порошка MgO. Образцы с мочевиной формовали с помощью формы-шприца, проталкивая шликер, разогретый до 70 °С, через слой гранул мочевины с помощью поршня. После удаления связки в засыпке при 1000 °С образцы обжигали при 1650 °С с выдержкой 3 ч. На рис. 2 показаны образцы после отверждения связки и после обжига. Установлено, что с увеличением количества опилок пористость образцов повышается от 27 до 45 %, а плотность и прочность закономерно снижаются (табл. 3). Резкое повышение показателя газопроницаемости при введении 11 мас. % опилок связано,

очевидно, с образованием трещин за счет разрушения перемычек между порами. Следствием этого является и значительное снижение плотности и прочности образцов. Применение мочевины в качестве порообразующей добавки позволяет получить образцы пористостью до 51,5 % (см. табл. 3).

Структура образцов характеризуется высокой однородностью, размер пор 0,6–1,0 мм (см. рис. 2). Наиболее оптимальное сочетание пористости и прочности обеспечивает использование мочевины фракции 0,63–1,0 мм. По уровню прочности и газопроницаемости эти образцы уступают образцам, полученным из электроплавленого периклаза. Это объясняется тем, что крупные поры, образующиеся при удалении мочевины, не образуют единой системы пронизываемых каналов.

Таким образом, добавка ВЦ способствует повышению прочности в случае использования как плотного заполнителя, так и пористого. Причем на основе электроплавленого периклаза фракции 0,4–0,8 мм получена практически безусадочная керамика, характеризующаяся оптимальным сочетанием пористости, прочности и газопроницаемости. Такая керамика может быть рекомендована в качестве высокотемпературной теплоизоляции, устойчивой к воздействию щелочных сред.

Метод пропитки гранул мочевины термопластичным шликером на основе порошка MgO целесообразно использовать при получении изделий сложной формы с однородной пористой структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — С. 400–403.
2. **Могилевский, Е. И.** Технология изготовления и испытания керамических фильтров для прецизионных сплавов / Е. И. Могилевский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 43–45.
3. **Пат. 2408741 РФ, МПК С 22 С 1/08, В 22 F 3/11.** Способ получения высокопористого материала / Беляков А. В., Белякова Л. А., Бучилин Н. В., Строганова Е. Е. ; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. ■

Получено 07.07.15
© В. Г. Леонов, Г. А. Афонина,
В. Н. Дёмкин, 2015 г.

КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННО-СТОЙКИЕ УГЛЕСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Приведены результаты разработки оптимальной технологии получения периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУО) путем введения в периклазовый огнеупор углерода и антиокислителей различными путями — прессованием или вакуумной пропиткой каменноугольным кеком. Определены зоны футеровки, в которых применение ПУО рационально. Огнеупоры ПУО испытаны и внедрены в шлаковом поясе отражательной печи на Красноуральском медеплавильном комбинате, а огнеупоры ХПТ, пропитанные угольным кеком, — в футеровке вельц-печей Челябинского электроцинкового завода и Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. Применение такой футеровки увеличило кампанию агрегатов на 40–45 %.

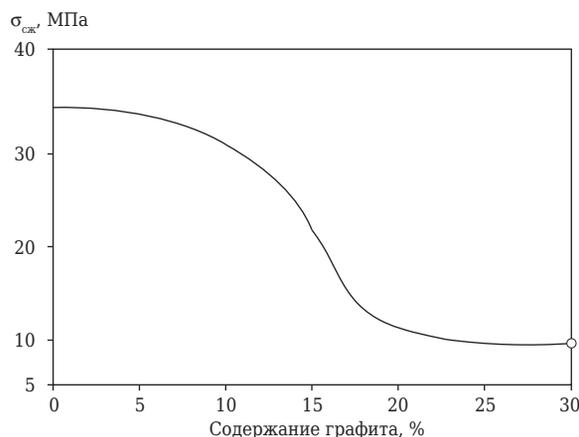
Ключевые слова: графит, химическая связка, периклазоуглеродистые огнеупоры (ПУО), термический удар, антиокислительная добавка, вельц-печь, отражательная печь.

В связи с интенсификацией технологических процессов в цветной металлургии и необходимостью переработки все более бедных руд и концентратов остро стоит вопрос об увеличении срока службы тепловых агрегатов и о связанной с этим проблеме повышения стойкости их футеровки. Улучшение свойств футеровки может быть достигнуто путем применения более стойких к шлакам и расплавам огнеупоров, путем введения в их состав различных углеродсодержащих добавок и связок [1]. Авторами проведено исследование, касающееся разработки периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУО). Изучено влияние различных добавок (антиокислителей, химических связок и глазурей) на физико-механические свойства ПУО. Рассмотрена зависимость работоспособности ПУО от состава шлака, технологических параметров, типа атмосферы и температурного режима работы агрегатов.

Образцы изготавливали на основе тонкомолотого периклазового порошка; в качестве углеродсодержащей добавки в шихту вводили такой наименее подверженный окислению углеродный материал, как чешуйчатый графит, в количестве от 0 до 30 %. Образцы диаметром и высотой 20 мм прессовали под давлением 120 МПа. Анализ свойств полученных ПУО показал, что увеличение содержания углерода не привело к росту открытой пористости образцов, но ухудшило их прочностные

показатели. При определении зависимости предела прочности при сжатии обожженных образцов от содержания в них углерода установлено, что прочность образцов резко снижается при содержании графита более 10 % (см. рисунок).

В то же время испытания ПУО на устойчивость к шлакам цветной металлургии показали, что добавка 10–15 % углерода обеспечивает их повышенные термостойкость и шлакоустойчивость. Для снижения неблагоприятного воздействия графита на прочностные характеристики изделий были изготовлены ПУО из периклаза различной степени измельчения. Оптимальный фракционный состав шихты для изготовления ПУО с достаточными прочностью, термостойкостью и шлакоустойчивостью включает 30 % периклаза фракции 3–1 мм, 15–25 % мельче 1 мм, 30 % тонкомолотой фрак-



Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ периклазоуглеродистых огнеупоров от содержания в них графита

✉
А. В. Гуляева
E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

Таблица 1. Характеристика* периклазоуглеродистых огнеупоров в зависимости от применяемого связующего

Связующее	Состав, %	Образцы после сушки				Образцы после обжига			
		П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	температура обжига, °С	П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	потери массы при обжиге, %
СДБ (лигносульфонат)	MgO 90 C 10	31,82	2,32	11,7	1500 (в засыпке)	22–25	2,48	34,7	18,0
Жидкое стекло (ЖС) Na ₂ O · SiO ₂ · mH ₂ O (ρ = 1,35 г/см ³)	MgO 90 C 10 ЖС 6	—	2,60	17,4–19,0	1100 (в засыпке)	26,7	2,77	20,5	17,0
Полифосфат натрия (NaPO ₃) _n (ρ = 1,45 г/см ³)	MgO 85 C 10 Na(PO ₃) _n 5	5,50	2,86	21,8–24,0	1500 (в засыпке)	18,5	2,8	6,3–10,5	5,6
СДБ + (NaPO ₃) _n	MgO 90 C 10	—	—	25–27	1200	25–28	2,6–2,7	18,5	3,5–9,0
СДБ + АХФС	MgO 85 C 15	39,40	12,15	18,3	1500 (в засыпке)	—	—	8,3	13,0
Бакелит БЖ-3	MgO 85 C 15	6,50	12,82	47–48	1000	16–18	2,72	6,5–10,0	14,0
Бакелит БЖ-3	MgO 75 C 10 SiC 15	6,10	2,72	35,5–37,0	1500 (в засыпке)	10,8	—	6,6–16,1	9,2
Бакелит БЖ-3	MgO 85 C 15	4,9–5,3	12,73	36–48	1000	15–18 19,6	2,6–2,7 2,67	14,8 14–15	8,3 2,49
Бакелитовый лак ЛБС-1	MgO 85 C 10 Mg 5	12–14	2,78	21,0–22,5	1500 (в засыпке)	18,0	2,69	21,0	2,81
Бакелит БЖ-3 + СДБ	MgO 90 C 10	11–13	2,49	41,1–44,0	800 (в засыпке)	15,5	2,36	6,4	5,5

* П — открытая пористость; ρ — кажущаяся плотность; σ_{сж} — предел прочности при сжатии.

Таблица 2. Результаты действия различных антиокислительных добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров

Содержание основных компонентов, мас. %	Потери массы, %	σ _{сж} , МПа	
		при 20 °С	после обжига
Периклаз 75 C 20 Al 5 Na(PO ₃) _n 5	14,0	25–28	17,0 (1500 °С)
Периклаз 85 C 15 Mg _{мет} 5	8,8	48,0	14,8 (800 °С)
Периклаз 85 C 10 SiC 6	9,2	37,0	16,1 (1500 °С)
Периклаз 85 C 15 BN 5	8,5	31,3	18,3 (1000 °С)

* При нагреве до температуры 1500 °С.

ции мельче 0,063 мм и 10–15 % естественного графита фракции мельче 0,1 мм. Кроме того, исследовали влияние различных химических связок (лигносульфоната — СДБ, полифосфата натрия, алюмохромфосфатной связки (АХФС), жидкого стекла, бакелита и бакелитового лака)

на физические и керамические свойства ПУО после сушки и обжига (табл. 1).

Из минеральных связок наибольший интерес представляет полифосфат натрия, введение которого способствует увеличению прочности и плотности изделий, а также одновремен-

Таблица 3. Состав и свойства различных ПУО

Показатели	Контрольная партия комбината «Магнезит»		Полупромышленная партия НТМК состав 3*2	ПУО Японии	
	состав 1*1	состав 2*1		фирмы «Кавасаки сэйтэцу»	фирмы «Кюсю тайкорэнга»
<i>Состав, мас. %</i>					
Плавленый периклаз фракции, мм:					
3–1	30	30	–	–	–
<1	25	15	–	–	–
<0,063	30	30	–	–	–
Магнетитовый порошок фракции 3–0,5 мм	–	–	51	–	–
Бой и лом изделий ПХС и ХМ фракции <3 мм	–	–	20	–	–
Тонкомолотая смесь (50 % хромита, 50 % магнезита) фракции <0,063 мм	–	–	15	–	–
Графит	10	10	9	–	–
Карбид кремния:					
№ 4 зеленый	–	10	–	Без добавок антиокислителя	С добавкой Mg _{мет}
12Н черный 54С	–	–	5		
Раствор полифосфата натрия (1,32 г/см ³)	6	–	–		
Бакелит БЖ-3	–	6	–		
Смесь бакелита с лигносульфонатом ЛСН 2:1	–	–	5,5 (сверх 100 %)		
<i>Свойства ПУО</i>					
После сушки:					
σ _{сж} , МПа	21,7	35,5	25,9	40,4	32,7
П, %	5,5	6,1	13,0	3,1	3,9
ρ, г/см ³	2,86	2,77	2,72	2,72	2,75
Температура обжига, °С	1500	1500	1500	1200	1400
После обжига:					
σ _{сж} , МПа	10,5	16,1	–	18,4	10,3
П, %	18,5	10,8	–	12,4	19,6
ρ, г/см ³	–	2,8	–	2,71	2,52
*1 Размер изделий 230×115×65 мм, усилие прессования ≥ 110 МПа.					
*2 Размер изделий 464×155×75 мм, усилие прессования 70–95 МПа.					

но служит защитой от окисления углерода. В дальнейших опытах применяли связующие из бакелита (БЖ-3) и бакелитового лака (ЛБС-1), имеющие коксовый остаток более 50 %, что способствует увеличению термостойкости и прочности изделий при высоких температурах. Хранение безобжиговых огнеупоров на бакелитовой связке более надежно, так как при сушке происходит полимеризация бакелита и образуется защитная пленка. В связи с тем что бакелит является дефицитным и дорогостоящим сырьем, исследовали возможность использования комбинированного связующего — смеси бакелита и СДБ, так как СДБ имеет значительный коксовый остаток (~50 %). В результате проведенных исследований определено опти-

мальное соотношение связующих компонентов (бакелита и СДБ) 2 : 1 и 1 : 0. Пористость образцов после сушки соответственно 13 и 11 %, предел прочности при сжатии соответственно 41 и 44 МПа.

При изготовлении огнеупоров в состав шихты вводили добавки, препятствующие выгоранию графита: легкоокисляющиеся металлы (алюминий, магний), карбид кремния, хромит, нитрид бора. В табл. 2 представлены результаты определения влияния различных антиокислительных добавок на свойства ПУО. Обнаружено, что при использовании в качестве добавки карбида кремния на материале образуется непроницаемая защитная пленка диоксида кремния, предотвращающая окисление. Петрографиче-

Таблица 4. Технологические свойства магниезильных огнеупоров

Марка изделия	Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	$\sigma_{сж}$, МПа	P , %	Абразивостойкость, г/см ²	Скорость износа огнеупора, 10 ⁻² м/ч
ХП	3–5	25,0–26,0	20–23	0,36–0,68	0,029
ПХС	4–6	30,0–34,0	16–20	0,4–0,9	0,012
ХПТ	6–8	25,0–30,0	18–20	0,20–0,29	0,011
ПХПП	3–4	39,0–42,0	14–15	0,18–0,20	0,010
МПМ	1–3	50,0–60,0	14–17	0,44–0,48	0,031
ХПТ (пропитанные пеком)	9	76,2–116,8	2,35–2,68	0,10–0,15	0,005

ский анализ образца огнеупора с добавкой 5 % Mg показал, что пропитка его шлаком происходит на глубину не более 0,2 мм; графит сохраняется во всей пробе. Исследования показывают, что при добавлении в огнеупоры легкоокисляющихся металлов или карбида кремния степень их окисления при высоких температурах снижается. Однако при температурах ниже 1000 °С эффективность этих добавок невелика, что требует дополнительного введения низкотемпературных добавок, в частности борсодержащих [2]. Толщина обезуглероженного слоя в периклазоуглеродистых изделиях с борсодержащей добавкой меньше, чем в тех же огнеупорах с добавками алюминия или карбида кремния, т. е. изделия обладают повышенной устойчивостью к окислению.

На основании результатов исследований была изготовлена контрольная партия ПУО в количестве 1 т на комбинате «Магнезит» и полупромышленная партия в количестве 10 т на огнеупорном производстве Нижнетагильского металлургического комбината. Данные о составе и свойствах полученных огнеупорных отечественных и зарубежных изделий приведены в табл. 3. В результате сравнения изделий контрольных и полупромышленной партий выявлены различия свойств огнеупоров в зависимости от давления их прессования. Испытания ПУО в лабораторных и приближенных к промышленным условиям показали их высокую устойчивость к термическим ударам.

Промышленные испытания ПУО контрольной партии на основе плавного периклаза с добавкой 10 % графита на бакелитовой связке проводили в печи Ванюкова Опытно-экспериментального металлургического завода «Гинцветмет», г. Рязань, в течение одной кампании. Огнеупоры устанавливали в наклонной части шлакового перетока совместно с огнеупорами марки ПХПУ. Износ огнеупоров марки ПХПУ составил 30 мм, ПУО 100 мм; ПУО почти полностью растворились в шлаке вследствие сильного взаимодействия между углеродом огнеупора и шлаком. Барботирование газа вну-

три печи способствует повышению разъедания ПУО шлаком с высоким содержанием Fe₂O₃, что соответствует данным японских исследователей [3, 4]. Следовательно, использование ПУО непосредственно в футеровке шлаковой зоны печи Ванюкова нецелесообразно.

Огнеупоры состава 3 (см. табл. 3) испытывали в шлаковом поясе отражательной печи Красноуральского медеплавильного комбината. Как показали результаты исследований, на участках контакта со шлаком ПУО обеспечили повышенную на 40–45 % стойкость. В процессе промышленных испытаний отмечалась малая глубина пропитки ПУО шлаком; сколы и отслаивания не наблюдались. Фазовый состав в приконтактных зонах также существенно изменился, но масштаб изменений не столь велик. В незначительных по мощности зонах активного взаимодействия как с металлошлаковым, так и со шлаковым расплавами наблюдались вынос магния из огнеупора и привнос кремния, алюминия и кальция. Никель не входил в состав никаких новообразующихся фаз. Большая устойчивость ПУО объясняется присутствием в их составе углерода, препятствующего взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами. В результате проведенных исследований выявлены возможные области применения ПУО в агрегатах цветной металлургии, разработаны оптимальные составы и технология изготовления изделий.

Введение углерода в стандартные огнеупорные изделия для футеровки агрегатов цветной металлургии также рассматривали авторы настоящей статьи. С этой целью 60 т стандартных огнеупоров, а именно ХПТ, были пропитаны углеродсодержащим пеком с применением вакуума на Новосибирском электродном заводе. Пропитанные пеком огнеупоры имеют высокую стойкость к коррозии шлаками и абразивному износу, повышенную термостойкость, обеспечивающую прочность огнеупоров при периодическом режиме работы. Стойкость к коррозии обуславливается несмачиваемостью углерода шлаками. Добавка углерода умень-

шает зону пропитки огнеупоров шлаками и, следовательно, замедляет процесс коррозии. Абразивная стойкость обеспечивается фрикционными свойствами графита (табл. 4). Огнеупоры были поставлены на Челябинский электролитный цинковый завод и Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат для футеровки вельц-печей. Увеличение стойкости футеровки вельц-печей составило 35–40 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По уровню физических показателей разработанные и изготовленные контрольные и полупромышленные партии периклазоуглеродистых огнеупоров близки к показателям изделий ведущих зарубежных фирм. Показано, что ПУО

Библиографический список

1. Периклазоуглеродистые огнеупорные изделия: обзор. М., 1985. 36 с. (Сер. «Огнеупорное производство». Обзорн. информ. / М-во черн. металлургии СССР. Черметинформация, вып. 1).
2. **Ishibashi Taneso, Vto Shigetoshi, Kitai Tsuneo.** Изучение окисления углеродсодержащих кирпичей // Тайкабуцу. Refractories. — 1984. — Т. 36, № 322. — С. 646–650.
3. **Naruse, Y.** Влияние барботирования газа на разьедание магнезитоуглеродного кирпича / Y. Naruse,

целесообразно применять в агрегатах со слабоокислительной и восстановительной атмосферой типа отражательных, вельц-печей и печей обжига электродного производства, в которых они могут обеспечить увеличение стойкости футеровки без дополнительных затрат на 40–45 %.

Установлено, что ПУО не пригодны для применения в зонах печей с активным окислительным потенциалом (фурменные зоны конвертеров, печей Ванюкова) вследствие недостаточной окислительной стойкости. Огнеупоры (ХПТ), пропитанные пеком, увеличили стойкость футеровок вельц-печей на 35–40 %.

Таким образом, при минимальных затратах появилась возможность довольно значительно повысить стойкость футеровки отражательных и вельц-печей.

Sh. Fusimoto, Y. Kamata, Y. Yoshitomo // Тайкабуцу. Refractories. — 1983. — Т. 35, № 307. — Р. 455–459.

4. **Словиковский, В. В.** Разработка углеродсодержащих огнеупоров для агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, Е. Л. Ваулина, Т. А. Данилова [и др.] // Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 14–17. ■

Получено 11.05.15

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК 2015
Härtereikongress
Heat Treatment Congress

НК 2015 – конференция и выставка по термообработке

28–30 октября 2015 г.

г. Кёльн, Германия



Тематика

- Влияние цепной реакции на тепловую обработку
- Свойства и применение закалки
- Неразрушающий контроль
- Инновации в области материаловедения, термообработки, производства и технологических процессов

www.hk-awt.de

Бейюэ Ма^{1,2} (✉), Юэ Инь¹, Цян Чжу³, Инин Чжай¹, Ин Ли¹, Гуанцзян Ли², Цзинкунь Юй¹

¹ Северовосточный университет, отделение материаловедения и металлургии, г. Шеньян, Китай

² Вуханский университет науки и технологии, государственная лаборатория огнеупоров и металлургии, г. Вухан, Китай

³ Университет Воллонгонга, отделение механики, материаловедения и инжиниринга мехатроники, шт. Новый Южный Уэльс, Австралия

УДК 666.762.36.017+666.762.11.017]:620.178.16(590)(94)

ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ $MgAl_2O_4$ и Al_2O_3

Исследованы коррозия шлаком и шлакоустойчивость огнеупоров $MgAl_2O_4$, $MgAl_2O_4-ZrO_2$, $MgAl_2O_4-ZrO_2-CaO$, Al_2O_3 и $Al_2O_3-ZrO_2-SiC$. Исследование проводили с применением тигельного метода при 1873 К в течение 2 ч. Все огнеупоры продемонстрировали отличную стойкость к коррозии шлаком; глубина коррозии составила менее 1,10 мм. Корундовые огнеупоры почти не подверглись коррозии расплавленным шлаком; глубина коррозии всего 0,05 мм. Глубина проникновения шлака (шлакоустойчивость) варьировалась от 13,79 до 24,48 мм. Особенно хороший показатель стойкости к проникновению шлака обнаружен у $Al_2O_3-ZrO_2-SiC$ -огнеупоров; глубина проникновения шлака всего 13,79 мм.

Ключевые слова: оксидные огнеупоры, $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 , коррозия, шлакоустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уделяется большое внимание некоторым видам огнеупоров для производства чистых марок стали: корундографитовым (Al_2O_3-C) и периклазоуглеродистым ($MgO-C$) с низким содержанием графита [1–3]. Огнеупоры из алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) и корундовые огнеупоры (Al_2O_3) имеют значительные преимущества по сравнению с углеродсодержащими. Они не только обладают хорошей стойкостью при высоких температурах [4], но и содержат свободный углерод и кремний, благодаря чему можно снизить попадание примесей в расплавленную сталь [5].

Чтобы улучшить свойства алюмомагнезиальных и корундовых материалов и сделать их пригодными для производства чистых марок стали, были проведены многочисленные исследования. Одна из задач, интересующих исследователей, — разработка $MgAl_2O_4$ - и Al_2O_3 -композитов [6–8]. Гомес и др. (Gómez et al.) [6] получили $MgAl_2O_4$ - и $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ -композиты микроволновым способом при 800 В и 2,45 Гц в течение 4,5 мин. Заки и др. (Zaki et al.) [7] синтезировали $MgAl_2O_4-MoSi_2$ - и $MgAl_2O_4-Mo_5Si_3$ -композиты под высоким давлением. Еще одна исследовательская работа посвящена выбору

различных добавок, вводимых в $MgAl_2O_4$ - и Al_2O_3 -матрицу, и улучшению спекаемости, термостойкости и механических свойств композитов [9–12]. Нагизаде и др. (Naghizadeh et al.) [9] обнаружили, что добавка TiO_2 сильно влияет на образование и микроструктуру $MgAl_2O_4$ при 1873 К на воздухе и в восстановительной среде. Сахин и др. (Sahin et al.) [10] исследовали воздействие добавки $ZrSiO_4$ –3 мол. % Y_2O_3 на механические свойства и термостойкость $MgO-MgAl_2O_4$ -композитов. Была изучена также стойкость алюмомагнезиальных и корундовых материалов к коррозии шлаком [13–17]. Однако работ по коррозии шлаком и стойкости различных видов $MgAl_2O_4$ - и Al_2O_3 -материалов к проникновению шлака недостаточно. В настоящей работе исследованы коррозия шлаком и проникновение шлака в различные виды оксидных огнеупоров, таких как $MgAl_2O_4$ (МА), $MgAl_2O_4-ZrO_2$ (МА-ZrO₂), $MgAl_2O_4-ZrO_2-CaO$ (МА-ZrO₂-CaO), Al_2O_3 и $Al_2O_3-ZrO_2-SiC$.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление огнеупорных тиглей

Для исследования использовали следующие компоненты: плавленную шпинель $MgAl_2O_4$ (два вида МА, одну с 78 мас. % Al_2O_3 и 21 мас. % MgO , другую с 70 мас. % Al_2O_3 и 29 мас. % MgO , зерновой состав: 2–1, 1–0 и 0,074 мм), плавленный белый корунд (99 мас. %, зерновой состав 2–1, 1–0 и 0,074 мм), порошок Al_2O_3 (99 мас. %, зерно 0,044 мм), плавленный ZrO_2 (98 мас. %, зерно 0,044 мм), плавленный CaO (98 мас. %, зерно 0,044 мм).

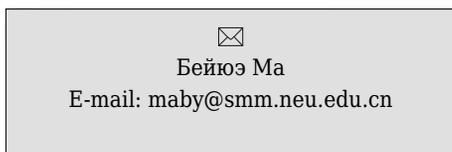


Таблица 1. Состав огнеупорных тиглей

Номер состава	Компонент	Массовая доля компонента, %
1# (МА)	78 МА	100
2# (МА–ZrO ₂)	78 МА	95
	ZrO ₂	5
3# (МА–ZrO ₂ –CaO)	70 МА	90
	ZrO ₂	5
	CaO	5
4# (Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	100
5# (Al ₂ O ₃ –ZrO ₂ –SiC)	Al ₂ O ₃	93
	ZrO ₂	5
	SiC	2

* Массовая доля частиц различного гранулометрического состава (2–1, 1–0 и 0,074 мм) в сырье, включая плавленную MgAl₂O₄ и плавленный белый корунд, составляет соответственно 3 : 3 : 4.

зерно 0,044 мм), порошок CaO (90 мас. %, зерно 0,044 мм) и порошок SiC (98 мас. %, зерно 0,044 мм). Из сырьевых материалов готовили массы разных составов (1#–5#, табл. 1). Из масс под давлением 200 МПа прессовали тигли диаметром 70 и высотой 60 мм (внутреннее пространство тигля 30×30 мм). Образцы тиглей были высушены при 393 К и обожжены при 1873 К в течение 2 ч в высокотемпературной печи сопротивления.

Для изготовления экспериментального шлака (CaO–SiO₂–Al₂O₃–CaF₂–Li₂O) использовали такие химические реагенты, как CaCO₃, SiO₂,

Al₂O₃, CaF₂ и Li₂O, в соотношении 40:45:5:5:5. Смесь порошков измельчали в течение 3 ч.

Коррозионная стойкость и глубина проникновения шлака

Для изучения коррозии и проникновения шлака в огнеупоры использовали тигельный метод. Эксперимент заключался в следующем. Смесь из исходных порошков тщательно высушивали при 393 К, 20 г смеси помещали в огнеупорный тигель, который, в свою очередь, устанавливали в графитовый тигель с крышкой. Тигли нагревали до 1873 К в течение 2 ч, скорость нагрева 276 К/мин. После охлаждения печи до комнатной температуры тигли извлекали из печи, разрезали вдоль оси и штангенциркулем измеряли глубину коррозии и глубину проникновения шлака.

Микроструктуру тиглей изучали с помощью растрового электронного микроскопа (SEM), а различные их зоны, такие как шлаковая корочка, переходная и наименее измененная зоны, — с помощью энергорассеивающего спектрального анализа (EDS). Макроструктуру тиглей исследовали по фотографиям, снятым с помощью цифровой камеры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Макроструктура

На рис. 1 показан разрез огнеупорных тиглей после испытаний на коррозию шлаком. Обна-

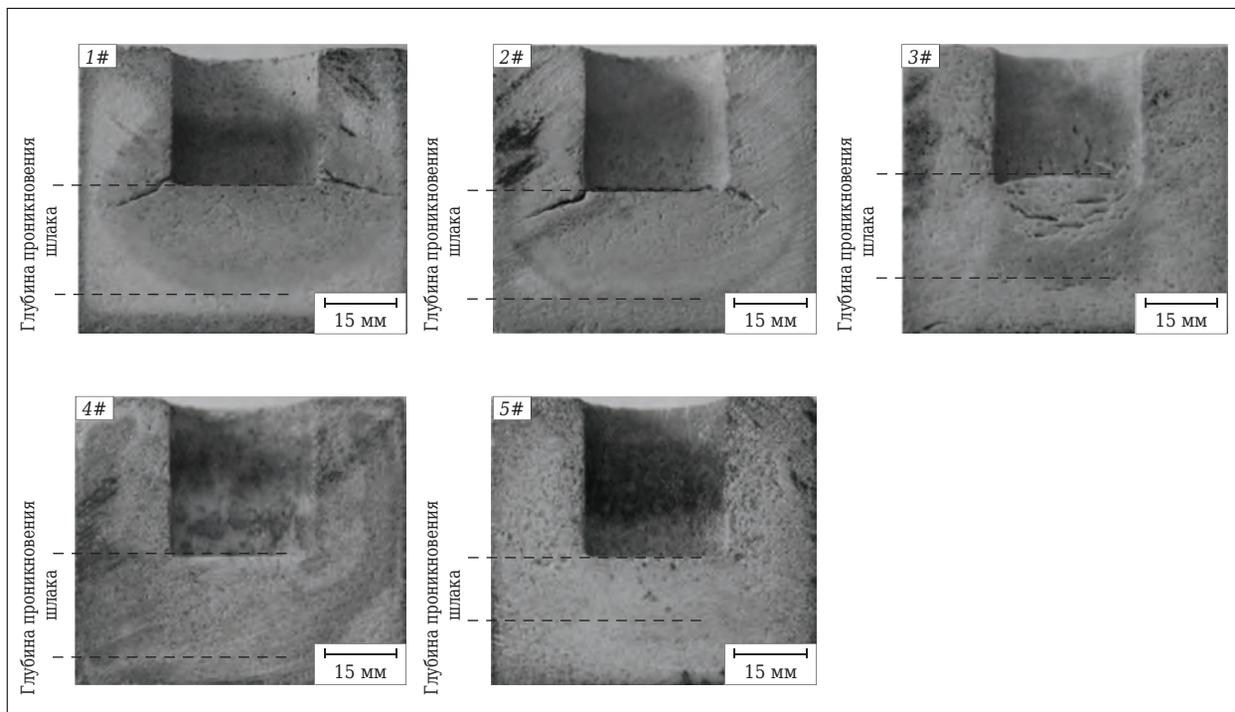


Рис. 1. Вид в разрезе тиглей 1#–5# (см. табл. 1) после испытаний на коррозию

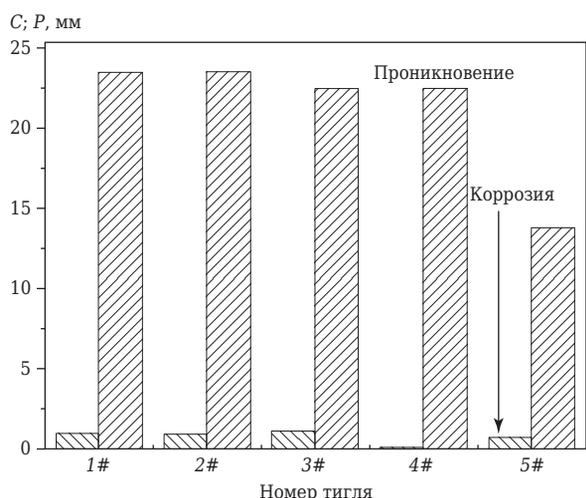


Рис. 2. Сравнение показателей глубины коррозии шлаком *C* и глубины его проникновения *P* в тигли 1#–5# (см. табл. 1) после испытания

ружена явная разница в показателях коррозии и в глубине проникновения шлака в различные огнеупоры. Огнеупоры на основе $MgAl_2O_4$ (тигли 1#–3#) подверглись коррозии в разной степени. На тиглях 1# и 2# обнаружены крупные трещины, заметная коррозия и области проникновения шлака, на тигле 3# — трещины и поры, свидетельствующие о его глубокой коррозии. Судя по макроструктуре образцов, глубина проникновения шлака в тигель 3# менее значительна, чем в тигли 1# и 2#. Как видно из разреза тиглей 4# и 5#, корундовые огнеупоры почти не подверглись коррозии шлаком; заметных трещин или пор на них не обнаружено, плотность макроструктуры не нарушена. Глубокое проникновение шлака произошло в образце

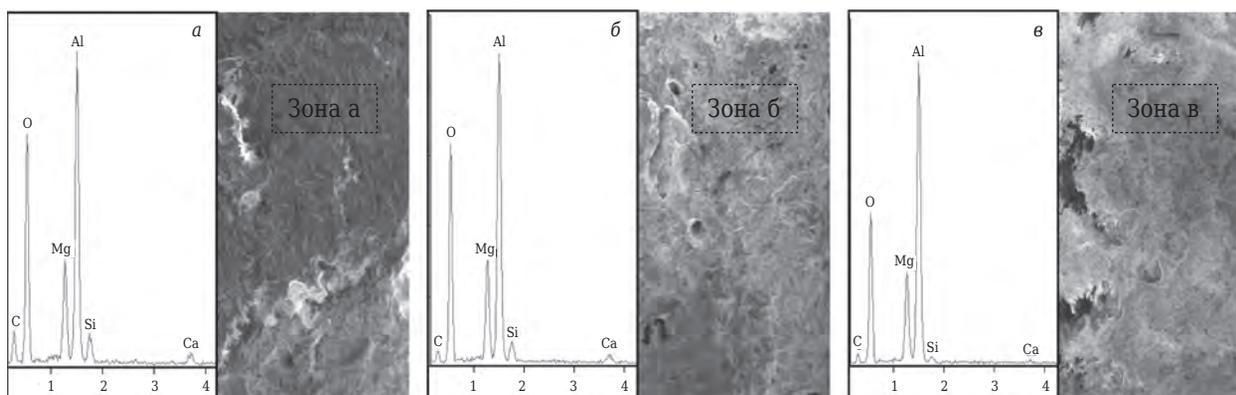
4#. Это означает, что показатели стойкости к коррозии и к проникновению шлака в тигель 5# сравнимы с показателями тиглей 1#–4#.

Коррозионная стойкость и шлакоустойчивость огнеупоров

На рис. 2 показано сравнение глубины коррозии шлаком и глубины его проникновения в испытываемые тигли. Видно, что коррозионная стойкость корундового материала (тигель 4#) выше, чем у остальных тиглей; глубина коррозии корундового материала всего 0,05 мм. Коррозия материалов на основе $MgAl_2O_4$ (тигли 1#–3#) одинакова, глубина коррозии примерно 1,0 мм. Таким образом, материалы на основе Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ обладают хорошей коррозионной стойкостью. Глубина коррозии Al_2O_3 – ZrO_2 – SiC -материала (тигель 5#) составила 0,73 мм, т. е. коррозионная стойкость этого материала также хорошая. Кроме того, обнаружено, что шлакоустойчивость тиглей 1#–4# достигает примерно 23 мм, наилучшая шлакоустойчивость у образца 5#. Из рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что Al_2O_3 – ZrO_2 – SiC -огнеупоры являются подходящими для производства чистой стали.

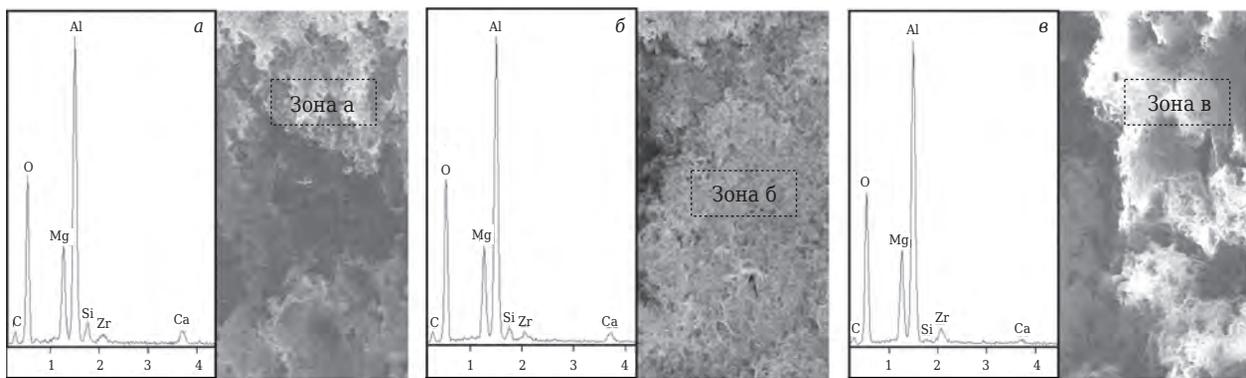
Микроструктура

На рис. 3 представлены SEM-фотографии, EDS-спектры и содержание элементов в $MgAl_2O_4$ -огнеупорах (образец 1#) после испытания на коррозию. Огнеупоры оставались плотными, явных признаков коррозии не наблюдалось. В образце 1# содержание Mg и Al возрастает, а O, Si и Ca снижается в направлении от шлаковой корочки к переходной и наименее измененной зонам. Это хорошо согласуется с данными



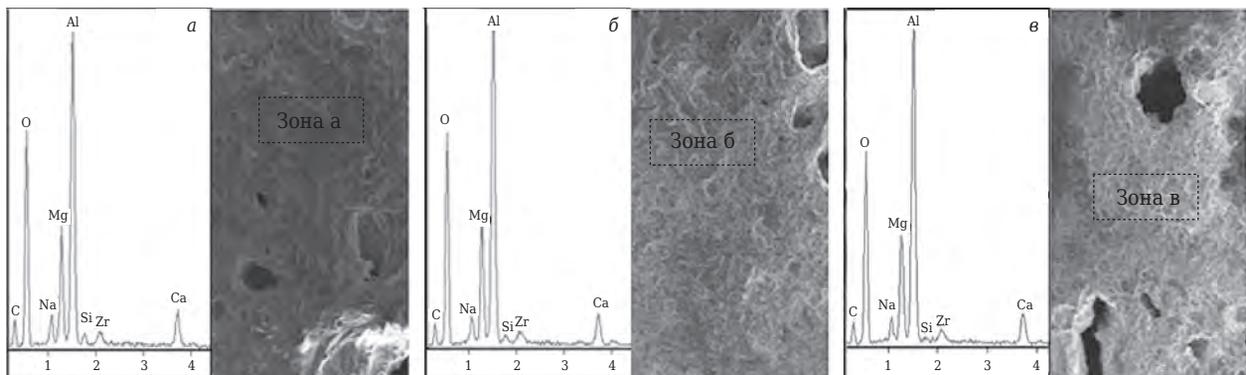
Зона	O		Mg		Al		Si		Ca	
	мас. %	ат. %								
a	42,21	55,18	11,21	9,64	38,88	30,14	4,56	3,40	3,14	1,64
б	40,20	53,00	12,21	10,59	41,37	32,33	3,59	2,70	2,62	1,38
в	35,18	47,40	12,90	11,44	49,43	39,49	1,43	1,10	1,06	0,57

Рис. 3. SEM-фотографии, EDS-спектры различных зон образца 1# (MA) и содержание элементов в зонах образца 1# после испытания на коррозию: a — шлаковая корочка; б — переходная зона; в — наименее измененная зона



Зона	O		Mg		Al		Si		Ca		Zr	
	мас. %	ат. %										
а	37,10	50,89	11,44	10,32	40,78	33,17	3,09	2,41	4,48	2,45	3,12	0,75
б	37,17	51,03	11,45	10,34	41,46	33,75	2,79	2,18	3,19	1,75	3,94	0,95
в	35,18	49,25	12,08	11,13	44,53	36,97	0,41	0,32	0,41	0,32	6,52	1,60

Рис. 4. SEM-фотографии, EDS-спектры различных зон образца 2# (MA-ZrO₂) и содержание элементов в зонах а – в образца 2# после испытания на коррозию



Зона	O		Mg		Al		Si		Ca		Zr	
	мас. %	ат. %										
а	39,86	54,68	11,27	10,17	35,36	28,76	1,59	1,24	7,41	4,06	4,52	1,09
б	39,01	53,74	11,01	9,98	37,47	30,61	0,77	0,61	7,25	3,99	4,49	1,08
в	38,29	52,93	11,38	10,35	37,55	30,78	0,77	0,61	7,82	4,32	4,19	1,02

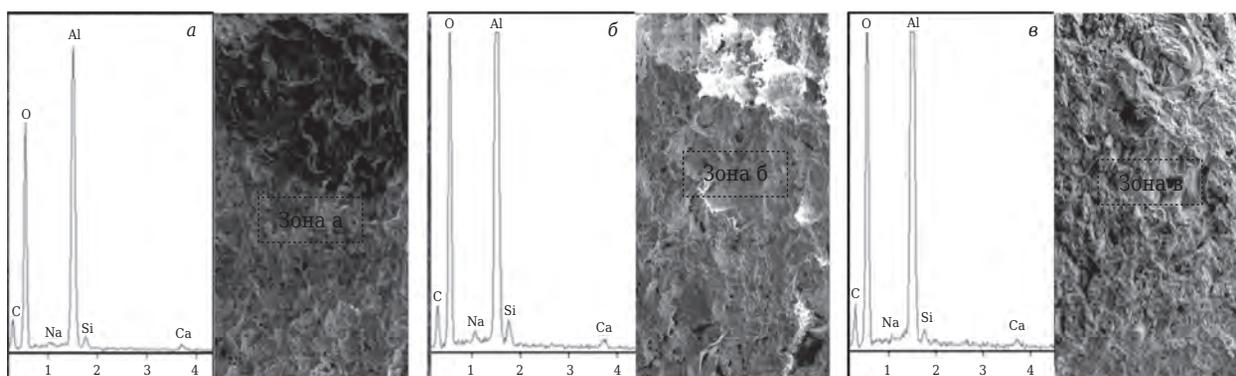
Рис. 5. SEM-фотографии, EDS-спектры различных зон образца 3# (MA-ZrO₂-CaO) и содержание элементов в зонах а – в образца 3# после испытания на коррозию

по общим тенденциям коррозии и шлакоустойчивости. Основными компонентами шлака являются SiO₂ и CaO. Их содержание составляет соответственно 40 и 45 мас. %. Содержание Si, Ca и O в шлаковой корочке максимальное и составляет 4,56, 3,14 и 42,21 мас. % соответственно, в переходной зоне — соответственно 3,59, 2,62 и 40,20 мас. %, что ниже, чем в шлаковой корочке. В наименее измененной зоне коррозии и проникновения шлака нет. Появление Si, Ca и O объясняется их присутствием в сырье. Следует отметить, что углерод появляется в результате науглероживания, вызванного использованием графитовых тиглей.

В тигле 2# (MgAl₂O₄-ZrO₂) содержание Mg, Al и Zr возрастает, а O, Si и Ca снижается в на-

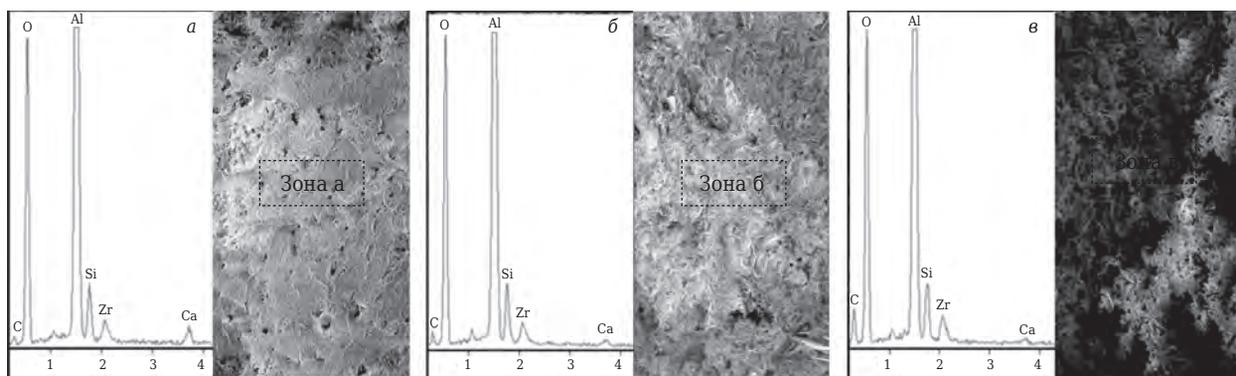
правлении от шлаковой корочки к переходной и наименее измененной зонам (рис. 4). Содержание Si, Ca и O в шлаковой корочке достигает максимальных величин — 3,09, 4,48 и 37,10 мас. % соответственно, в переходной зоне — соответственно 2,79, 3,19 и 37,17 мас. %. Коррозии и проникновения шлака в наименее измененной зоне не произошло. Появление Si, Ca и O в этой зоне обусловлено присутствием их в сырье.

На рис. 5 показаны SEM-фотографии, EDS-спектры и содержание элементов в различных зонах образца 3# (MgAl₂O₄-ZrO₂-CaO) после испытания на коррозию. Обнаружено, что шлаковая корочка, переходная и наименее измененная зоны образца 3# достаточно плот-



Зона	O		Na		Al		Si		Ca	
	мас. %	ат. %								
а	47,11	60,31	0,83	0,74	47,35	35,94	2,79	2,04	1,92	0,98
б	42,53	55,75	0,95	0,87	51,77	40,24	2,93	2,19	1,83	0,96
в	40,74	53,88	0,24	0,22	56,41	44,23	1,33	1,00	1,28	0,68

Рис. 6. SEM-фотографии, EDS-спектры различных зон образца 4# (Al_2O_3) и содержание элементов в зонах а – в образца 4# после испытания на коррозию



Зона	O		C		Al		Si		Ca		Zr	
	мас. %	ат. %										
а	35,03	47,18	4,40	7,89	48,42	38,67	4,98	3,82	2,47	1,33	4,71	1,11
б	35,26	45,82	7,18	12,42	47,51	36,61	5,05	3,74	0,93	0,48	4,07	0,93
в	33,80	40,57	16,73	26,74	39,79	28,31	4,49	3,07	0,81	0,39	4,39	0,92

Рис. 7. SEM-фотографии, EDS-спектры различных зон образца 5# ($Al_2O_3-ZrO_2-SiC$) и содержание элементов в зонах а – в образца 5# после испытания на коррозию

ные. Наблюдается небольшое количество пор. Размер пор зависит не только от размера пор в исходном образце, но и от степени коррозии и глубины проникновения шлака. В тигле 3# содержание Mg, Al и Ca возрастает, а O, Si и Zr снижается в направлении от шлаковой корочки к переходной и наименее измененной зонам. Следует отметить, что Ca проник из CaO в расплавленный шлак и огнеупорный образец ($MgAl_2O_4-ZrO_2-CaO$), так что по содержанию Ca невозможно судить о степени коррозии и глубине проникновения шлака. Содержание Si и O является важным показателем, по которому можно об этом судить. Содержание Si и O достигает максимальных величин в шлаковой корочке образца 3# — 1,59 и 39,86 мас. % соот-

ветственно. В переходной зоне проникновение шлака приводит к высокому содержанию Si и O (0,77 и 39,01 мас. % соответственно), что ниже, чем в шлаковой корочке. Было также обнаружено, что содержание Zr в различных зонах образца 3# не изменяется.

На рис. 6 показаны SEM-фотографии, EDS-спектры и содержание элементов в различных зонах корундового образца 4# после испытания на коррозию. Обнаружено, что шлаковая корочка, переходная и наименее измененная зоны образца 4# достаточно плотные и почти не подверглись коррозии. Содержание Si и Ca уменьшается в направлении от шлаковой корочки к переходной и наименее измененной зонам. Содержание Si в шлаковой корочке и

в наименее измененной зоне составило соответственно 2,79 и 1,33 мас. %. Содержание Са снизилось от 1,92 мас. % в шлаковой корочке до 1,28 мас. % в наименее измененной зоне. Таким образом, шлак проникает в корундовый материал.

На рис. 7 показаны SEM-фотографии, EDS-спектры и содержание элементов в различных зонах образца 5# ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$) после испытания на коррозию. Видно, что шлаковая корочка, переходная и наименее измененная зоны образца 5# плотные. При переходе от шлаковой корочки к переходной и наименее измененной зонам содержание Al, O, Ca и Zr снижается. Содержание Ca и O в шлаковой корочке достигает максимальных величин — 2,47 и 35,03 мас. % соответственно. Содержание Al, O, Si, Ca и Zr в переходной и наименее измененной зонах примерно одинаково, однако наблюдается некоторое проникновение шлака в эти зоны. В целом образец 5# обладает достаточными коррозионной стойкостью и шлакоустойчивостью.

Анализ коррозии шлаком и шлакоустойчивости

В табл. 2 приведены данные по открытой пористости и кажущейся плотности тиглей (образцы 1#–5#) после испытания на коррозию. Имеются явные различия в этих показателях образцов 1#–5#, отпрессованных при 200 МПа и спеченных при 1873 К в течение 2 ч. Пористость образца 3# достигла минимума (5,01 %). Пористость образца 1# была самой высокой — 17,84 %. Кажущаяся плотность образца 5# достигла максимальной величины — 3,30 г/см³.

Разница в показателях пористости и плотности образцов 1#–5# сильно зависит от свойств того или иного сырьевого материала, из которого были изготовлены огнеупорные тигли. Именно эти различия в свойствах сырья сильно влияют на коррозию шлаком и на стойкость к его проникновению в огнеупоры на основе MgAl_2O_4 и Al_2O_3 . Кажущаяся плотность образцов 4# и 5# оказалась выше (см. табл. 2), а их коррозионная стойкость и стойкость к проникновению — слабее (см. рис. 1 и 2).

Таблица 2. Физические свойства образцов тиглей 1#–5# после испытания

Физические свойства	1#	2#	3#	4#	5#
Открытая пористость, %	17,84	16,96	5,01	15,71	11,27
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,82	2,90	3,11	3,23	3,30

Плотные материалы способны снизить коррозию шлаком и его проникновение. Эти показатели зависят не только от физических свойств образцов, таких как открытая пористость и кажущаяся плотность, но и от компонентов, из которых состоят огнеупоры. Из рис. 1 и 2 видно, что показатели стойкости к коррозии и проникновению шлака у материалов на основе MgAl_2O_4 (образцы 1#–3#) одинаковы, у образца 3#, содержащего CaO, сравнимы с показателями образцов 1# и 2#. Возможно, причина заключается в том, что CaO из образца 3# и шлака (40 % CaO, 45 % SiO_2 , 5 % Al_2O_3) вступает в реакцию с SiO_2 и Al_2O_3 (из шлака) и образует небольшие количества соединений CaO– SiO_2 и CaO– $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], которые заполняют часть пор и немного повышают стойкость к проникновению в огнеупоры $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-CaO}$.

У корундового материала (образец 4#) показатель коррозионной стойкости был самым лучшим (образцы 1#–5#, см. рис. 1 и 2). Однако в этот материал глубоко проникает шлак, что объясняется образованием соединений CaO– SiO_2 и CaO– $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. В системе CaO– SiO_2 и CaO– $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ существуют некоторые легкоплавкие соединения [16, 18], такие как $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и т. д. Последующая диффузия Ca-содержащих жидких фаз, движущихся через поры от шлака к корундовой матрице, еще более усиливает проникновение шлака.

Среди образцов 1#–5# огнеупоры $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$ показали хорошую стойкость к коррозии и проникновению шлака. При нагреве тигля из этого материала до 1873 К в течение 2 ч SiC огнеупора не может раствориться в расплавленном шлаке. Это приводит к увеличению его вязкости [17], в результате чего проникновение шлака и коррозия тигля затрудняются. В дальнейшем исследования механизмов коррозии шлаком и проникновения шлака в огнеупоры на основе MgAl_2O_4 и Al_2O_3 будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы коррозия шлаком и его проникновение в огнеупоры MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-CaO}$, Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$. Огнеупоры на основе MgAl_2O_4 и Al_2O_3 обладают хорошим показателем коррозионной стойкости, глубина коррозии менее 1,10 мм. Самый высокий показатель стойкости к коррозии шлаком оказался у корундового материала. Композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}$ продемонстрировал хорошие показатели коррозионной стойкости и

стойкости к проникновению шлака. Стойкость к проникновению шлака у этого материала самая высокая, она составила всего 13,79 мм.

* * *

Проведению настоящего исследования оказали поддержку: Фонд фундаментальных исследований Центральных университетов (грант

Библиографический список

- Zhu, B. Q.** Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories / B. Q. Zhu, Y. N. Zhu, X. C. Li [et al.] // Ceram. Inter. — 2013. — Vol. 39, № 6. — P. 6069–6076.
- Wang, Q. H.** Strengthening mechanism of grapheme oxide nanosheets for Al₂O₃-C refractories / Q. H. Wang, Y. W. Li, M. Luo [et al.] // Ceram. Inter. — 2014. — Vol. 40, № 1. — P. 163–172.
- Ma, B. Y.** Synthesis of Al₂O₃-SiC composite and its effect on the properties of low-carbon MgO-C refractories / B. Y. Ma, Q. Zhu, Y. Sun [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 26, № 8. — P. 715–720.
- Ganesh, I.** A new sintering aid for magnesium aluminate spinel / I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha [et al.] // Ceram. Inter. — 2001. — Vol. 27, № 7. — P. 773–779.
- Ma, B. Y.** Preparation and properties of low-carbon Al₂O₃-ZrO₂-SiC-C composite refractories containing LaAl₁₁O₁₈ ceramic phase / B. Y. Ma, Y. Li, Q. Zhu [et al.] // Refrac. Ind. Ceram. — 2014. — accepted.
- Gómez, I.** Comparative study of microwave and conventional processing of MgAl₂O₄-based materials / I. Gómez, M. Hernández, J. Aguilar, M. Hinojosa // Ceram. Inter. — 2004. — Vol. 30, № 6. — P. 893–900.
- Zaki, Z. I.** High pressure synthesis of magnesium aluminate composites with MoSi₂ and Mo₅Si₃ in a self-sustaining manner / Z. I. Zaki, N. Y. Mostafa, M. M. Rashad // Ceram. Inter. — 2012. — Vol. 38, № 6. — P. 5231–5237.
- Ma, B. Y.** Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon / B. Y. Ma, Y. Li, S. G. Cui, Y. C. Zhai // T. Nonferr. Metal. Soc. — 2010. — Vol. 20, № 12. — P. 2331–2335.
- Naghizadeh, R.** Effect of TiO₂ on phase evolution and microstructure of MgAl₂O₄ spinel in different atmospheres / R. Naghizadeh, H. R. Rezaie, F. Golestani-Fard // Ceram. Inter. — 2011. — Vol. 37, № 1. — P. 349–354.
- Sahin, B.** Developments on the mechanical properties of MgO-MgAl₂O₄ composite refractories by ZrSiO₄-3 mol.% Y₂O₃ addition / B. Sahin, C. Aksel // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 49–57.
- Aksel, C.** Improvements on the thermal shock behaviour of MgO-spinel composite refractories by incorporation of zircon-3 mol.% Y₂O₃ / C. Aksel, T. Aksoy // Ceram. Inter. — 2012. — Vol. 38, № 5. — P. 3673–3681.
- Tripathi, H. S.** Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of

№ 120402006), открытый фонд Государственной главной лаборатории по огнеупорам и металлургии (Вуханский университет науки и технологии, грант № G201402), Национальный фонд Китая по естественным наукам (грант № 51474057), Национальная программа по научно-техническим исследованиям Китая (Программа № 863, грант № 2013AA030902).

- Dy₂O₃ / H. S. Tripathi, S. Singla, A. Ghosh // Ceram. Inter. — 2009. — Vol. 35, № 6. — P. 2541–2544.**
- Fernández, B.** Corrosion mechanisms of Al₂O₃/MgAl₂O₄ by V₂O₅, NiO, Fe₂O₃ and vanadium slag / B. Fernández, J. M. Almanza, J. L. Rodríguez [et al.] // Ceram. Inter. — 2011. — Vol. 37, № 8. — P. 2973–2979.
- Cho, M. K.** Corrosion of spinel clinker by CaO-Al₂O₃-SiO₂ ladle slag / M. K. Cho, G. G. Hong, S. K. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 11. — P. 1783–1790.
- Berjonneau, J.** The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags / J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier // Ceram. Inter. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 623–635.
- Vázquez, B. A.** Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags / B. A. Vázquez, P. Pena, A. H. de Aza, M. A. Sainz, A. Caballero // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 8. — P. 1347–1360.
- Ma, B. Y.** Influences of commercial SiC and Al₂O₃-SiC synthesized from clay on the slag resistance of corundum material / B. Y. Ma, Q. Zhu, Y. Sun, J. K. Yu, Y. Li // Adv. Mater. Res. — 2011. — Vol. 146/147. — P. 526–529.
- Chen, Z. Y.** Chemical Thermodynamics of Refractories (in Chin.) / Z. Y. Chen ; 1st ed. — Beijing : Metallurgical Industry Press, 2005. ■

Получено 19.01.15

© Бейюэ Ма, Юэ Инь, Цян Чэжу, Инин Чэжай, Ин Ли, Гуанцзыян Ли, Цзинькунь Юй, 2015 г.

Пер. — С. Н. Клявлиная (ОАО «Комбинат Магнезит»), 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

June 26 – 30, 2016

9th International Conference on
High Temperature Ceramic
Matrix Composites – HTCMC 9

**HTCMC 9 – 9-я Международная конференция
по высокотемпературным керамическим композитам**

26 июня — 1 июля 2016 г., Торонто, Канада

www.ceramics.org

К. т. н. Т. В. Сафронова¹ (✉), к. х. н. В. И. Путляев¹, д. х. н. В. К. Иванов²,
д. х. н. А. В. Кнотько¹, к. х. н. Т. Б. Шаталова¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Москва, Россия

² ФГБУН «Институт общей и неорганической химии РАН имени Н. С. Курнакова»,
Москва, Россия

УДК 666.3-127.001.5

ПОРОШКОВЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ CaO–P₂O₅

Рассмотрены порошковые смеси, содержащие гидрофосфат аммония и карбонат кальция, предназначенные для получения биосовместимой пористой керамики в системе CaO–P₂O₅. Порообразование в заготовках на основе рассмотренных порошковых смесей при нагревании происходит благодаря протеканию процессов газовой выделению в присутствии расплава в системах NH₃–H₂O–CO₂–CaO–P₂O₅ или CO₂–CaO–P₂O₅. Образование газовой фазы обусловлено выделением газообразной воды и аммиака, термогидролизом полифосфата кальция, разложением карбоната кальция, окислением карбонизованных органических соединений, оставшихся в порошковой смеси в виде сопутствующего продукта реакции синтеза карбоната кальция.

Ключевые слова: биосовместимая пористая керамика, система CaO–P₂O₅, гидроксипатит, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, полифосфат кальция, гетерогенная реакция, пористость.

ВВЕДЕНИЕ

Технология керамики предполагает использование однофазных порошков и многокомпонентных смесей, гомогенизация которых осуществляется смешиванием порошков, различающихся фазовым и гранулометрическим составами. Такое смешивание компонентов называют физической гомогенизацией, которая позволяет достичь уровня гомогенизации, ограниченного размером частиц. Обычно свойства смешиваемых компонентов таковы, что на стадии подготовки исходных порошковых смесей невозможно или не предусматривается протекание химических реакций.

Твердофазный синтез как вариант гетерофазного синтеза, протекающий при высоких температурах из физически гомогенизированных порошковых смесей, используют для получения различных фосфатов кальция. Синтезированные таким образом фосфаты кальция применяют для создания материалов медицинского назначения, материалов, обладающих специфическими люминесцентными или электрофизическими свойствами, а также при получении минераль-

ных удобрений. При высокой температуре с использованием гетерофазного синтеза из физически гомогенизированных порошковых смесей могут быть получены порошки гидроксипатита (ГАП, Ca/P = 1,67), трикальцийфосфата (ТКФ, Ca/P = 1,5), пирофосфата кальция (ПФК, Ca/P = 1) и полифосфата кальция (ПолиФК, Ca/P = 0,5). Получение таких фосфатов кальция в системе CaO–P₂O₅ возможно из оксидов, образующих систему. Однако работа с этими оксидами не слишком удобна из-за их химических свойств. Оксид кальция при хранении преобразуется в карбонат. Для сохранения стехиометрического соотношения, задаваемого реакцией, необходима предварительная термообработка CaO при высокой температуре. Предпочтительным представляется подход, при котором для подготовки исходной смеси используют устойчивые при хранении и безопасные в работе прекурсоры оксидов кальция и фосфора, например карбонат кальция и гидрофосфат аммония.

Так, для получения тетракальциевого фосфата при высокой температуре использовали порошковые смеси, содержащие дигидрофосфат аммония и ацетат кальция [1]. Эти соединения при термическом разложении можно рассматривать как прекурсоры оксидов фосфора и кальция. Таким образом, для получения фосфатов кальция следует использовать стехиометрические смеси порошков, в которых

✉
Т. В. Сафронова
E-mail: t3470641@yandex.ru

Таблица 1. Примеры двухкомпонентных порошковых смесей для получения в результате гетерофазной реакции фосфатов кальция с заданным соотношением Ca/P

Целевая фаза в порошке или в керамике		Примеры порошковых смесей	
Ca/P	обозначение, формула целевого фосфата кальция	вещество с соотношением Ca/P большим, чем в заданной фазе	вещество с соотношением Ca/P меньшим, чем в заданной фазе
1,67	ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	CaCO_3 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Порошок измельченного метафосфатного стекла
1,5	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaCO_3 ГАП ГАП	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
1,0	β -ПФК, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3 β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Порошок измельченного метафосфатного стекла
0,5	ПолиПФК, $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$	β -ТКФ, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaCO_3 β -ПФК, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

компоненты имеют соотношения Ca/P, отличающиеся от заданного в большую и меньшую сторону.

Примеры двухкомпонентных порошковых смесей для получения фосфатов кальция с заданным соотношением Ca/P в результате гетерофазной реакции представлены в табл. 1. Все фосфаты кальция рассматриваются как перспективные для использования в качестве материалов для костных имплантатов, или носителей лекарственных средств (β -ПФК — $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ПолиПФК — $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$), или как лекарственные препараты, широко представленные в настоящее время на рынке (ГАП — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, β -ТКФ — $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Например, для получения ГАП (Ca/P = 1,67) может быть использована смесь, состоящая из ТКФ (Ca/P = 1,5) и карбоната кальция (Ca/P = ∞), а для получения ТКФ (Ca/P = 1,5) — смесь, состоящая из ПФК (Ca/P = 1) и карбоната кальция (Ca/P = ∞). Стехиометрические порошковые смеси, содержащие компоненты с отличающимися от заданного соотношениями Ca/P, могут быть использованы для получения не только порошков, но и керамических материалов. Керамика с фазовым составом, включающим ТКФ, была получена из порошковых смесей ГАП (Ca/P = 1,67) и монетита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ca/P = 1) [2]. Состав такой смеси предполагает протекание спекания, сопровождающегося гетерогенной реакцией, а также выделение вещества (H_2O) в газообразной форме, что способствует формированию пористой, шероховатой поверхности материала.

Гетерофазные реакции были использованы для получения пористых материалов для костных имплантатов при дублировании по-

ристой матрицы природного коралла, который обрабатывают растворимыми соединениями, содержащими фосфат-ион, такими как фосфорная кислота или гидрофосфат аммония. При термообработке коралл (карбонат кальция CaCO_3 , Ca/P = ∞) взаимодействует с H_3PO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Ca/P = 0), образуя однофазный (гидроксиапатит, Ca/P = 1,67), двухфазный (гидроксиапатит/трикальцийфосфат или трикальцийфосфат/пирофосфат) или трехфазный (гидроксиапатит/трикальцийфосфат/пирофосфат) материал [3]. Недостатками этого метода являются ограниченная доступность такого сырьевого материала, как коралл, а также трудность контролирования процесса формирования микроструктуры.

Фосфаты кальция и фосфаты магния получали при термообработке порошковых смесей карбоната кальция, карбоната магния и гидрофосфата аммония, взятых в стехиометрических соотношениях, при 900 °С [4]. Состав полученных в результате гетерофазной реакции порошков характеризуется молярным соотношением Me/P (где Me = Ca, Mg), близким к 1,5. Данный способ предложен для получения порошков, содержащих одновременно фосфаты кальция и магния. Кроме того, эти материалы получены из природных компонентов (карбонатов кальция и магния) и не предназначены для использования в медицине.

Для получения обжигом при 1150 °С керамики на основе β -ПФК использовали порошок $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, предварительно синтезированный в результате протекания гетерофазной реакции в стехиометрической смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при молярном соотношении Ca/P,

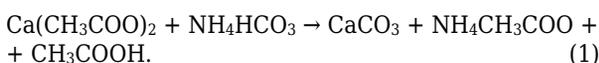
равном 1 [5]. Использование для получения керамики на основе ТКФ (Ca/P = 1,5) спекания, сопровождающегося гетерогенной (твердофазной) реакцией в порошковой системе, состоящей из ГАП (Ca/P = 1,67) и ПФК (Ca/P = 1), приводит к формированию микроструктуры материала с размерами зерен 200–400 нм [6]. Бифазный материал, содержащий ГАП и ТКФ, был получен термообработкой кальцинированной кости животных (фазовый состав соответствует ГАП), обработанной водными растворами (NH₄)₂HPO₄ различной концентрации [7].

Традиционной стадией в технологии высокотехнологичной керамики специального назначения является прокаливание порошков гидроксидов или оксалатов для получения оксидов [8]. Данная стадия служит для предотвращения нежелательного порообразования вследствие выделения газообразных продуктов. Такая стадия необходима при получении высокоплотной и прочной керамики. Керамические материалы для костных имплантатов должны быть остеокондуктивными и остеоиндуктивными, т. е. обладать свойствами, способствующими остеогенезу. Известно, что костные клетки положительно воспринимают поверхность, обладающую шероховатостью порядка 1–10 мкм. Формирование такой поверхности может быть обусловлено термическим разложением намеренно внесенных соединений, способных к образованию газообразных продуктов. Именно поэтому использование в качестве исходных порошков для получения керамики медицинского назначения на основе фосфатов кальция смеси компонентов, способных к выделению газообразных продуктов при термообработке, допустимо и даже желательно.

Приведенные выше рассуждения и примеры получения фосфатов кальция в результате гетерогенной реакции явились основой для настоящего исследования, цель которого — получение керамических материалов с различным соотношением Ca/P из порошковых, физически гомогенизированных смесей карбоната кальция и гидрофосфата аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки модельных смесей использовали коммерчески доступный реактив гидрофосфата аммония (предварительно измельченный) и синтетический карбонат кальция. Карбонат кальция получали методом осаждения из раствора по реакции



При проведении синтеза были использованы водные растворы ацетата кальция и гидрокарбоната аммония концентрацией 0,5 М. Синтезированный порошок карбоната кальция, содержащий сопутствующий продукт реакции, после сушки дезагрегировали в ацетоне, затем после удаления среды дезагрегации пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Механическое измельчение гидрофосфата аммония и дезагрегацию синтезированного порошка карбоната кальция проводили при добавлении ацетона в планетарную мельницу «FritschAnalysette 5» (модель 05.32) (материал помольных барабанов ZrO₂, объем 80 мл, радиус 3,5 см) с использованием мелющих тел из ZrO₂ (диаметр 0,8 см, масса 1 г). Дезагрегацию и измельчение проводили при массовом соотношении мелющие тела : порошок : ацетон = 5 : 1 : 1. После помола или дезагрегации и испарения ацетона порошки протирали через сито с размером ячеек 200 мкм.

Порошковые смеси, включающие карбонат кальция и гидрофосфат аммония, взятые в стехиометрических соотношениях для ГАП, ТКФ, ПФК и ПолиФК (табл. 2), готовили пересыпанием компонентов, пропуская смесь через сито 5 раз. Образцы в виде таблеток диаметром 12 мм прессовали из подготовленных смесей под давлением 50 МПа. Для исследования изменения фазового состава порошкового материала образцы обжигали в интервале 700–1100 °С с шагом в 100 °С и с выдержкой при конечной температуре 2 ч при скорости нагрева 5 °С/мин. Расчет количества исходных веществ для получения целевых фосфатов кальция выполняли по следующим реакциям, которые номинально отражают протекание синтеза и формально могут иметь вид:

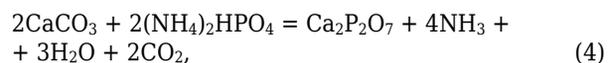
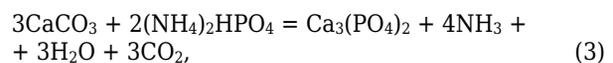
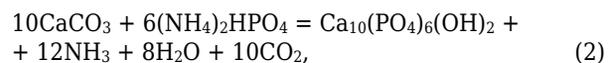


Таблица 2. Состав исходных смесей для получения керамики с различным соотношением Ca/P

Номер смеси	Обозначение	Ca/P	Состав исходных смесей, мол. % / мас. %	
			CaCO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄
1	ГАП	1,67	62,5/55,8	37,5/44,2
2	ТКФ	1,5	60,0/53,2	40,0/46,8
3	ПФК	1	50,0/43,1	50,0/56,9
4	ПолиФК	0,5	33,3/27,4	66,7/72,6

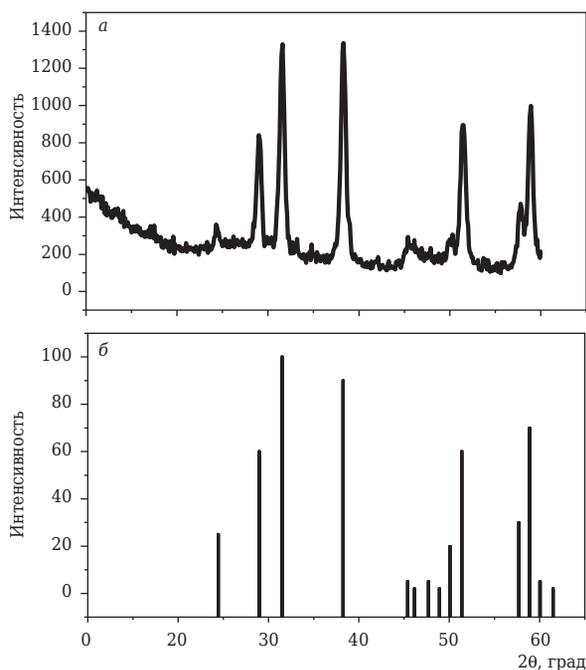


Рис. 1. Данные РФА синтезированного карбоната кальция (а) и данные для карточки 33-286, соответствующей CaCO₃ в виде ватерита (б)

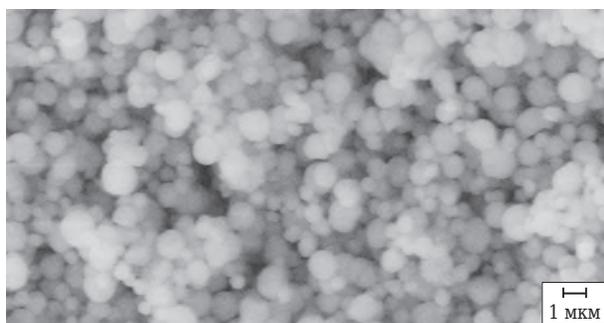
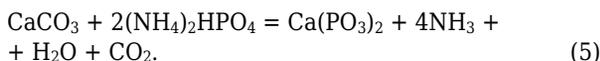


Рис. 2. Микрофотография порошка синтезированного карбоната кальция



Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Rigaku D/Max-2500», Япония, с вращающимся анодом. Съемку проводили в режиме на отражение с использованием Cu K_α-излучения (2θ = 2 ÷ 60 град с шагом по 0,02 град, скорость регистрации спектров в непрерывном режиме съемки 5 град/мин). Для качественного определения фаз использовали базу данных ICDD PDF2. Термический анализ (ТА) проводили на термоанализаторе «Netzsch 1200». Скорость нагрева 10 °С/мин, интервал температур 30–1150 °С. Масса образца составляла не менее 10 мг. Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы исследовали при помощи квадрупольного масс-спектрометра «QMS 403C Aëolos», совмещен-

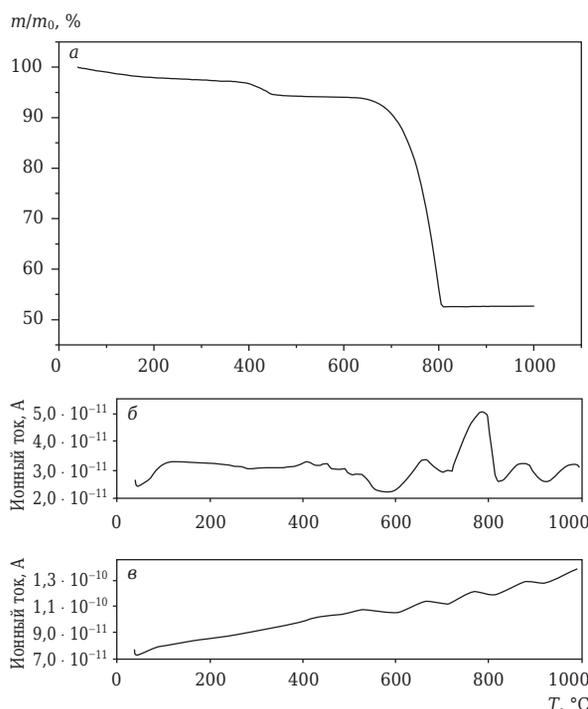


Рис. 3. Данные ТА порошка CaCO₃ (ватерит), синтезированного из гидрокарбоната аммония и ацетата кальция: а — зависимость массы от температуры; б, в — зависимости ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 44 (б) и 18 (в)

ного с термоанализатором «STA 409 PC Luxx» (Netzsch, Германия). Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 (H₂O), 44 (CO₂), 17 (NH₃, OH⁻), 15 (NH₂⁺). Микроструктуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «LEO Supra 50VP» (CarlZeiss, Германия). Съемку проводили в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок, полученный по реакции (1), после синтеза содержал карбонат кальция в форме ватерита (рис. 1) и сопутствующий продукт реакции — ацетат аммония. Микрофотография синтезированного порошка (рис. 2), на которой все частицы имеют сферическую форму, подтверждает данные РФА. При сушке и хранении синтезированного порошка карбоната кальция происходит разложение ацетата аммония по реакции

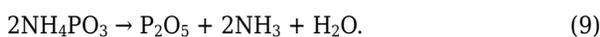
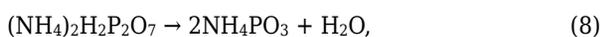


Синтезированный порошок обладал характерным запахом. При этом методом РФА ацетат аммония обнаружен не был. Данные термического анализа (рис. 3) свидетельствуют о том, что общая потеря массы порошка составляет около 50 %, а процесс потери массы протекает

в две ступени, которым соответствуют интервалы 380–460 и 640–810 °С. При этом первый этап, скорее всего, соответствует разложению сопутствующего продукта реакции, а второй этап отражает разложение карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ. Масс-спектрометрический контроль подтверждает присутствие в газовой фазе ионов с массовым числом 44, соответствующим CO₂, во всем интервале от 40 до 1000 °С; при этом следует отметить пики при 650, 780 и 880 °С в обоих интервалах.

Общая потеря массы гидрофосфата аммония (рис. 4) при нагревании до 1000 °С составила 70 %. При этом могут быть выделены три заметные ступени в интервалах 120–180 °С (13 %), 200–580 °С (27 %) и 580–630 °С (30 %). Между первой и второй ступенью, а также после третьей ступени наблюдается монотонная потеря массы, характеризующаяся незначительной скоростью изменения массы. Данные масс-спектрометрии позволяют объяснить потерю массы на первом этапе преимущественно удалением аммонийных групп (пик на зависимости ионного тока для частиц с массой 15 а.е.м.). Зависимость ионного тока для ионов с массовым числом 18 от температуры свидетельствует о выделении воды в интервале от 130 до 640 °С с пиком при 210 °С. Потеря массы для третьей ступени обусловлена продуктами, ионный ток от которых зафиксирован не был. Предположительно, это продукты, которые не могут быть зафиксированы используемым масс-спектрометрическим оборудованием, рабочая камера которого прогревается до 300 °С. Среди таких продуктов — оксид фосфора, полифосфорные кислоты и/или полифосфат аммония.

Полагают, что разложению дигидрофосфата на воздухе предшествует плавление при 200 °С, затем в интервале 450–650 °С образуется оксид фосфора, который возгоняется выше 650 °С [1]. Другие исследователи [9] относят эндотермический пик в области 200 °С не к плавлению, а к процессам разложения, которые могут быть формально отражены реакциями, протекающими в интервале 140–500 °С, разделить температурные интервалы для которых не представляется возможным:



В результате проведенного авторами настоящей статьи визуального политермического анализа гидрофосфата аммония было обнаружено формирование расплава при 180 °С. Та-

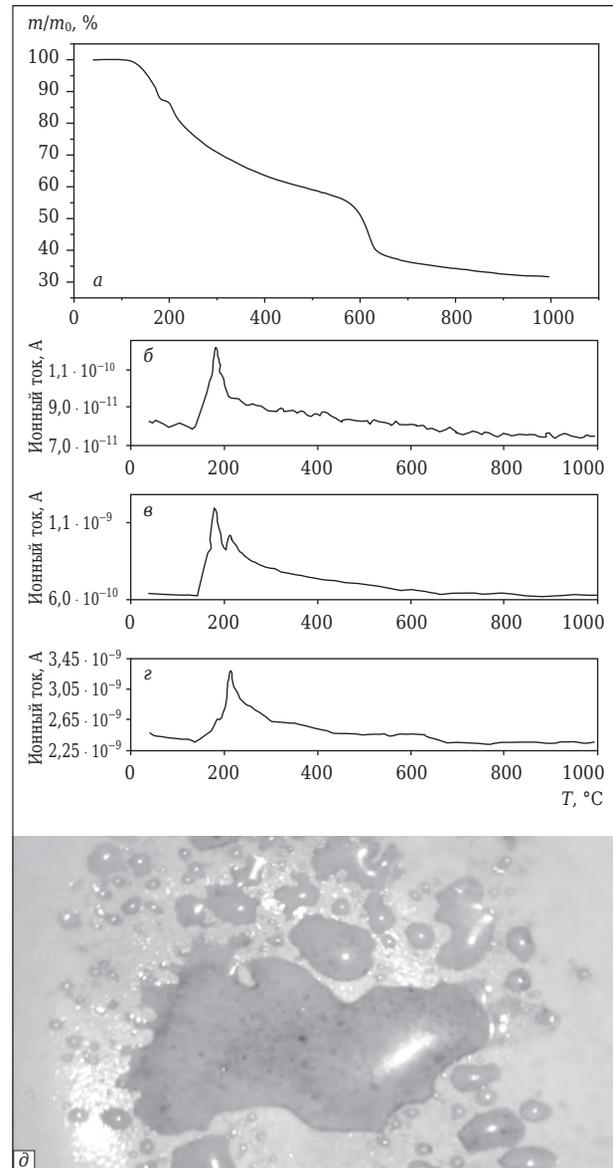
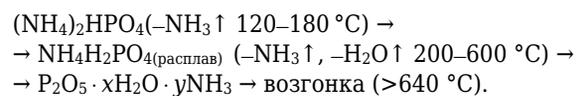


Рис. 4. Данные ТА порошка гидрофосфата аммония, предварительно измельченного в ацетоне: а — зависимость массы от температуры; б–г — зависимость ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 15 (б), 17 (е) и 18 (г); д — визуальный ТА порошка (NH₄)₂HPO₄ (компонента исходных порошковых смесей) после нагревания до 180 °С

ким образом, термолиз гидрофосфата аммония можно представить следующей схемой:



Важно отметить, что образующийся около 200 °С расплав обладает кислотными свойствами и способен реагировать с CaCO₃.

Исходные компоненты для модельных порошковых смесей были взяты в количествах, обеспечивающих молярное соотношение Ca/P в модельных смесях 1–4 (см. табл. 2), как в

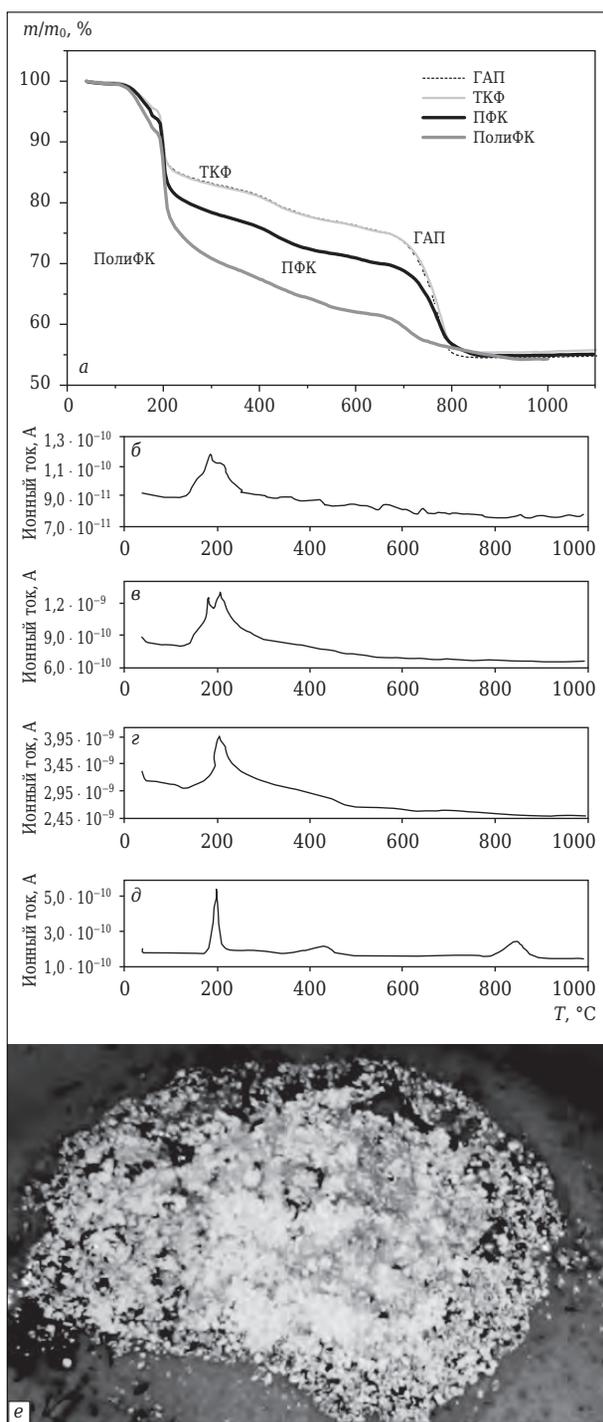
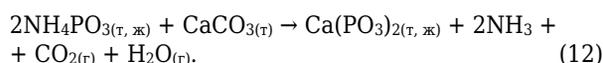
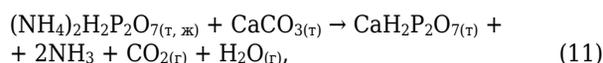
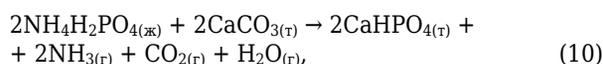


Рис. 5. Зависимость массы от температуры для порошковых смесей из гидрофосфата аммония и карбоната кальция (а); зависимости ионного тока от температуры для ионов с массовым числом 15 (б), 17 (в), 18 (г) и 44 (д); визуальный ТА порошковой смеси на ПолиФК после нагревания до 180 °С (е)

гидроксиапатите (ГАП), трикальцийфосфате (β-ТКФ), пирофосфате кальция (β-ПФК) и полифосфате кальция (ПолиФК) соответственно. В результате протекания гетерогенных реакций (2)–(5) при нагревании из этих смесей планировали получить ГАП, ТКФ, ПФК и ПолиФК.

На рис. 5 показаны данные ТА порошковых смесей, состав которых представлен в табл. 2. Общая потеря массы всех порошковых смесей составляет около 45 %, что соответствует расчету по реакциям (2)–(5): 44 % для реакции (2) (ГАП), 45,0 % для реакции (3) (ТКФ), 45,2 % для реакции (4) (ПФК) и 45,6 % для реакции (5) (ПолиФК). Каждый образец теряет массу в интервале от 100 до 200 °С, при этом потеря массы тем больше, чем больше содержание гидрофосфата аммония в исходной порошковой смеси. Затем от 200 до 700 °С наблюдается плавное снижение массы, которое не может быть отнесено ни к разложению гидрофосфата кальция, ни к разложению карбоната кальция, а может лишь отражать взаимодействие продуктов термического разложения гидрофосфата аммония и карбоната кальция по реакциям (10)–(12):



Данные масс-спектрометрических исследований индивидуального карбоната кальция (см. рис. 3) и порошковой смеси карбоната кальция и гидрофосфата аммония (см. рис. 5) содержат сигналы от ионов с массовым числом 44 (соответствует CO_2). Следует отметить, что интенсивное выделение CO_2 при температурах около 200 °С для индивидуального карбоната кальция не наблюдается. Следовательно, пик на зависимости ионного тока для ионов с массовым числом 44 от температуры может быть обусловлен лишь взаимодействием исходных компонентов порошковой смеси при относительно низких температурах (до 300 °С). Можно предположить как взаимодействие расплава дигидрофосфата аммония с карбонатом кальция, так и взаимодействие продуктов термического разложения дигидрофосфата аммония с карбонатом кальция. Для состава 4 (см. табл. 2) выделение CO_2 завершается до 750 °С, что позволяет предполагать взаимодействие карбоната кальция и фосфорсодержащих компонентов в широком интервале температур, которое завершается до температуры начала разложения карбоната кальция как индивидуального соединения.

Для составов 1–3 характерный для индивидуального карбоната кальция этап потери массы на кривых потери массы присутствует. При этом потеря массы в интервале 700–800 °С

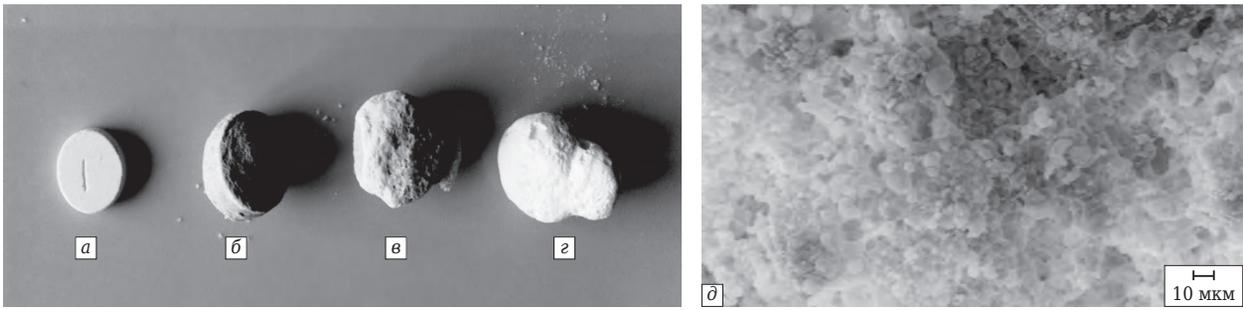


Рис. 6. Образцы: 1 — ГАП (а), 2 — ТКФ (б), 3 — ПФК (в), 4 — ПолиФК (д) после обжига при 900 °С в течение 2 ч и микрофотография образца 3 после обжига при 1000 °С в течение 2 ч (е)

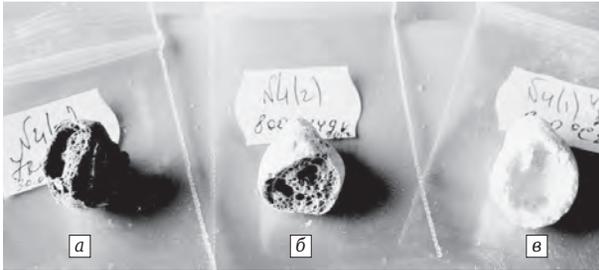


Рис. 7. Образцы 4 (на ПолиФК) после обжига в течение 2 ч при 700 (а), 800 (б) и 900 °С (в)

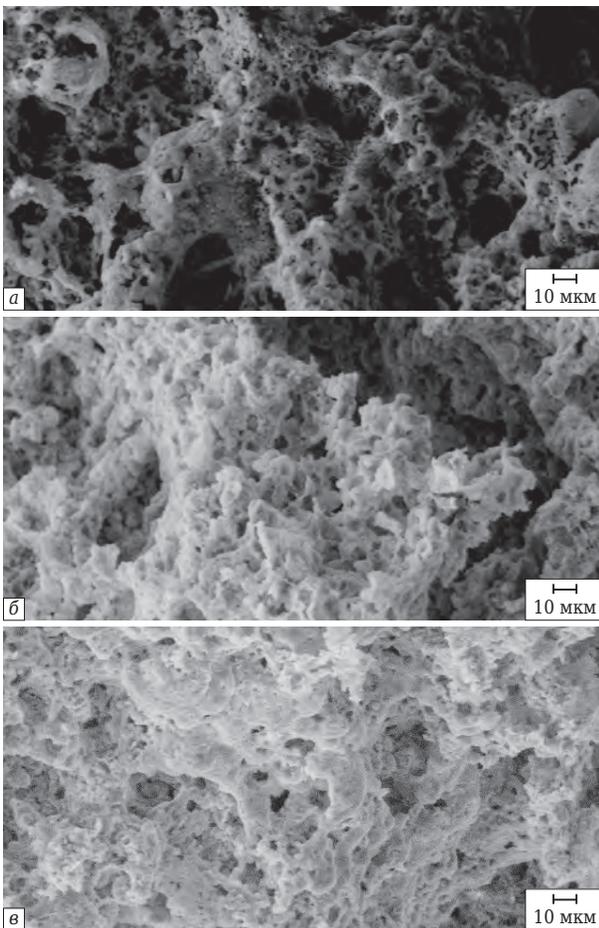


Рис. 8. Микрофотографии сколов образца 4 (на ПолиФК) после обжига при 700 (а), 800 (б) и 900 °С (в) в течение 2 ч

тем больше, чем выше соотношение Са/Р в исходных смесях. Монотонно нарастающий сигнал в масс-спектрах от ионов H_2O^+ для состава 4 косвенно может подтверждать образование гидроортофосфата и гидропирофосфата кальция, которые при дальнейшем нагревании будут подвергаться дегидратации с образованием соответственно пирофосфата кальция и полифосфата кальция. Мало заметная потеря массы при 400 °С для составов 1–3 может отражать как процесс удаления карбонизованных органических компонентов, замеченный для индивидуального карбоната кальция, так и преобразование гидратированных фосфата и пирофосфата кальция.

В образце, содержащем $Ca(PO_3)_2$, $CaH_2P_2O_7$, $CaHPO_4$, $Ca_2P_2O_7$, $CaCO_3$ и CaO , могут протекать реакции взаимодействия между этими компонентами, которые, как указано в табл. 1, могут образовывать ряд соединений, в которых соотношение Са/Р будет располагаться между 0,5 (полифосфат кальция) и ∞ (карбонат или оксид кальция). Исход реакции определяют соотношение компонентов, а также отсутствие (как при проведении ТА) или наличие изотермической выдержки при конечной температуре (как при использовании термообработки с изотермическими выдержками). Данные визуального анализа (рис. 6, 7), РЭМ (рис. 8) и РФА (табл. 3) для образцов (см. табл. 2) после обжига в интервале 700–1100 °С в течение 2 ч свидетельствуют о том, что при использовании стехиометрических соотношений в исходной порошковой смеси получают пористые материалы с фазовым составом, отличным от заданного. Так, из смеси 1 (на ГАП) или 2 (на ТКФ) получен материал, содержащий ГАП и СаО. Из смеси 3 (на ПФК) получен материал, содержащий ТКФ и СаО. И лишь материал из смеси 4 (на ПолиФК) обладал биосовместимым фазовым составом, который был представлен в основном β -ПФК, после обжига в интервале 700–800 °С. У всех образцов наблюдали отклонение от заданного состава, связанное с потерей фосфатсодержащего

Таблица 3. Данные РФА образцов после обжига при различных температурах (в скобках — номера карточек PDF2)

Состав		Фазовый состав образцов после обжига при различных температурах, °С				
номер	обозначение	700	800, 850	900	1000	1100
1	ГАП	–		ГАП (9–432), CaO (37–1497)		
2	ТКФ	–		ГАП (9–432), CaO (37–1497)		
3	ПФК	–		ТКФ (9–169), CaO (37–1497)		
4	ПолиФК	ПолиФК (79–700), ПФК (9–346), CaO (37–1497), аморфная фаза	ПолиФК (79–700), ПФК (9–346)	β-ПФК (9–346)	–	–

компонента. Предположительно, его потеря может происходить вследствие разложения фосфата аммония с испарением полифосфорной кислоты, а также протекания термогидролиза полифосфата кальция с образованием полифосфорной кислоты. Благодаря протеканию этих процессов в образцах 1 и 2 после обжига в интервале 800–1100 °С наблюдали избыточное против заданного содержание оксида кальция (см. табл. 3).

Усадка образца 1 (на ГАП) после обжига в интервале 800–1100 °С заметной не была и находилась в интервале 1–3 %. Оценка усадки образцов 2–4 была затруднительна, поскольку наблюдалось вспучивание (см. рис. 5). Вспученные пористые образцы обладали достаточной прочностью для механической обработки обтачиванием для придания формы. Относительная плотность образцов состава 1 в интервале 800–1100 °С менялась от 50 до 65 %. Уплотнение образцов этого состава можно оценить как неудовлетворительное. Можно предположить, что присутствие CaO в порошковых заготовках состава 1 при обжиге в интервале 800–1100 °С препятствовало уплотнению. Относительная плотность образца 2 в интервале 800–1100 °С менялась от 50 до 40 %. У образцов 3 и 4 после обжига в интервале 700–900 °С плотность составляла 10–20 %. Размер пор 100–2000 мкм. Обжиг при 900 °С образца 4 (на ПолиФК) привел к образованию полости внутри образца, т. е. к его макронеоднородности (см. рис. 6).

Формирование пористости в рассматриваемых образцах обусловлено выделением газа в присутствии вязкого расплава. В области относительно низких температур (~200 °С) расплав образуется из дигидрофосфата аммония (см. рис. 4, д). Газообразная фаза образуется в результате выделения воды и протекания реакции взаимодействия карбоната кальция и дигидрофосфата аммония. В области относительно высоких температур (~800 °С) основным источником газа, безусловно, является карбонат кальция. Источником расплава явля-

ется полифосфат кальция, который формируется в рассматриваемой порошковой смеси из карбоната кальция и гидрофосфата аммония. Согласно фазовой диаграмме CaO–P₂O₅ значения минимальных эвтектических температур располагаются в интервале 500–750 °С. Именно поэтому образцы 4 (на ПолиФК), фазовый состав которых представлен β-ПФК, оказываются сильно вспученными после обжига в интервале 700–900 °С. Образцы этого состава, обожженные при более высокой температуре, расплавляются. Расплав в составе образцов при высокой температуре также может служить источником газовой фазы, способствующей порообразованию, поскольку расплавы в ультрафосфатной области обладают высоким давлением паров.

Образцы после обжига при 700 и 800 °С имеют темно-серую и серую окраску. Такой цвет образцов обусловлен тем, что частицы карбоната кальция на своей поверхности сорбируют уксусную кислоту и ацетон, которые из-за ограниченной доступности воздуха вовнутрь сформированной заготовки подвергаются карбонизации. Формирование пористости при обжиге выше 800 °С обусловлено выделением газообразных продуктов, в том числе и CO₂, образующегося при разложении карбонизованного остатка.

На рис. 7 показаны микрофотографии сколов образцов, полученных из порошковой смеси состава 4 (на ПолиФК) при 700, 800 и 900 °С. Поверхность крупных пор шероховата благодаря присутствию микропор размера 1–10 мкм. Непористые участки материала после обжига при 700 °С образованы равномерными зернами размерами 1–2 мкм, а после обжига при 800 и 900 °С более крупными зернами размерами 4–5 мкм. При этом оценка размеров зерен после обжига при 800 и 900 °С несколько затруднена, поскольку в большей степени сказывается влияние расплава, создающего благоприятные условия для протекания процессов растворения и кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при термообработке порошковых смесей, содержащих карбонат кальция и гидрофосфат аммония, взятых в стехиометрических соотношениях, фазовый состав продукта отличается от заданного. Так, материалы составов 1 (на ГАП) и 2 (на ТКФ) содержали ГАП и CaO, материал состава 3 (на ПФК) содержал β-ТКФ и CaO, материал состава 4 (на ПолиФК) содержал в интервале 800–900 °С β-ПФК в качестве основной фазы. Анализ фазового состава образцов после обжига позволяет утверждать, что при термообработке наблюдается либо прямая потеря исходного фосфатсодержащего компонента (NH₄)₂HPO₄ благодаря испарению продуктов термолитиза солей аммония, либо потеря фосфатсодержащего компонента в результате термогидролиза полифосфата кальция. Для достижения заданного фазового состава, формирующегося либо в результате гетерогенной реакции непосредственно между исходными компонентами (NH₄)₂HPO₄ и CaCO₃, либо в результате гетерогенной реакции между продуктами термической конверсии исходных компонентов P₂O₅ / HPO₃ / NH₄PO₃ /... и CaO / CaCO₃, следует фосфатсодержащий компонент брать в избытке. Для получения биорезорбируемого биосовместимого пористого материала, фазовый состав которого представлен преимущественно β-ПФК, может быть рекомендован способ, в котором используют в качестве исходных компонентов (NH₄)₂HPO₄ и CaCO₃.

Результаты исследований показали, что получение новых керамических биосовместимых пористых резорбируемых материалов в системе CaO–P₂O₅ может базироваться на использо-

вании порошковых смесей, в которых возможно образование расплава, инициирующего жидкофазное спекание и протекание химических реакций. Компоненты шихты, а также продукты их взаимодействия в процессе термообработки могут выполнять как роль прекурсоров заданных керамических фаз, так и роль неорганического многокомпонентного порообразователя. Пористый материал формируется вследствие одновременно протекающих процессов плавления и газовой выделения. При этом образование расплава возможно как при относительно низких (до 300 °С), так и при более высоких температурах, близких к эвтектическим в системе CaO–P₂O₅ (500–750 °С). Газовыделение, в свою очередь, обусловлено удалением аммиака и газообразной воды, разложением карбоната кальция, как термическим, так и происходящим в процессе его реакции с кислым расплавом, термогидролизом образующегося полифосфата кальция, взаимодействием карбонизованных органических остатков, улетучиванием полифосфорных кислот.

* * *

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ 13-08-1056, 14-08-31699, 15-03-09387, 15-08-99597, а также финансированием по программе фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах (ОХНМ-02) РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Библиографический список

1. **Jalota, S.** Synthesis of HA-Seeded TTCP (Ca₄(PO₄)₂O) Powders at 1230 °C from Ca(CH₃COO)₂·H₂O and NH₄H₂PO₄ / S. Jalota, A. C. Tas, S. B. Bhaduri // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 12. — P. 3353–3360.
2. **Сафронова, Т. В.** Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу / Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, М. А. Шехурев, А. В. Кузнецов // Стекло и керамика. — 2007. — № 3. — С. 31–35.
3. **Pat. 4861733 US.** Calcium phosphate bone substitute materials / White E. W. 29.08.1989.
4. **Kitikova, N. V.** Synthesis of calcium and magnesium phosphates from natural carbonates and study of their activity in reactions with lead (II) ions / N. V. Kitikova, I. L. Shashkova, A. I. Rat'ko // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2003. — Vol. 76, № 3. — P. 368–373.
5. **Bian, J. J.** Microwave dielectric properties of Ca₂P₂O₇ / J. J. Bian, D. W. Kim, K. S. Hong // Journal of the European Ceramic Society. — 2003. — Vol. 23, № 14. — P. 2589–2592.
6. **Safronova, T.** Resorbable calcium phosphates based ceramics / T. Safronova, V. Putlyayev, M. Shekhirev // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2013. — Vol. 52, № 5/6. — P. 357–363.
7. **Lin, F. H.** Preparation of β-TCP/HAP biphasic ceramics with natural bone structure by heating bovine cancellous bone with the addition of (NH₄)₂HPO₄ / F. H. Lin, C. J. Liao, K. S. Chen [et al.] // J. Biomed Mater. Res. — 2000. — Vol. 51. — P. 157–163.
8. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2011. — 496 с.
9. **Magda, A.** Synthesis and characterization of ammonium phosphate fertilizers with boron / A. Magda, R. Pode, C. Muntean [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. — 2010. — Vol. 75, № 7. — P. 951–963. ■

Получено 09.12.14

© Т. В. Сафронова, В. И. Путляев, В. К. Иванов, А. В. Кнотько, Т. Б. Шаталова, 2015 г.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

УДК 666.774.004.12:669.2.002.68

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КИСЛОУПОРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

Приведены результаты исследования зависимости между физико-механическими свойствами кислотоупоров на основе глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд и содержанием в кислотоупорах хвостов обогащения полиметаллических руд, глиноземсодержащего шлама от отработки алюминия и его сплавов. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает взаимосвязь результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента. На разработанные составы получен патент 2385304. Фазовый состав показал наличие в кислотоупорах муллита и корунда, которые улучшают показатели изделий.

Ключевые слова: кислотоупоры, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), хвосты обогащения полиметаллических руд, глиноземистый шлам от отработки алюминия и его сплавов, регрессионный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Представленная статья является продолжением работ [1–4] по использованию алюмосодержащих нанотехногенных отходов в составах керамических масс для получения кислотоупоров.

Поскольку в настоящее время природные сырьевые ресурсы истощены, необходимо вовлекать отходы в производственный оборот для изготовления керамических материалов. При этом исключаются затраты на геологоразведочные работы, строительство и эксплуатацию карьеров, освобождаются значительные земельные участки от воздействия негативных антропогенных факторов. К примеру, комплексный подход к глубокой переработке вторичного сырья в США, Японии, Германии, странах Западной Европы позволил создать экологически чистые технологии, произвести структурную перестройку ряда отраслей промышленности. Однако для России это пока дело будущего. Доля использования отходов в качестве вторичного сырья в России очень низкая и не превышает 11 %.

На конференции ООН «Рио+20» в 2012 г. было признано, что обеспечение длительно-

го благополучного развития возможно лишь на основе принципов «зеленой» экономики. Принципы «зеленой» экономики предполагают производство различного рода очистного оборудования, утилизацию вторичных ресурсов и отходов, оказание экологических услуг и пр. [5]. Очевидно, что вряд ли возможно мирное сосуществование «зеленой» экономики и природноресурсной («коричневой») экономики. Например, обеспечение экономического роста сегодня связано с ростом загрязнения и деградации среды, истощением природных ресурсов, нарушением баланса биосферы, изменением климата, что ведет к ухудшению здоровья человека и ограничивает возможности дальнейшего развития. Это означает, что решение крайне важной задачи повышения благосостояния населения не обеспечивает необходимого качества жизни. «Зеленая» экономика определяется структурой ООН как экономика, которая повышает благосостояние людей, обеспечивает социальную справедливость и при этом существенно снижает риски для окружающей среды и ее деградации. Важными чертами такой экономики является эффективное использование природных ресурсов, сохранение и увеличение природного капитала, уменьшение загрязнения, низкие углеродные выбросы, а также предотвращение утраты экосистемных услуг и биоразнообразия.

В производстве керамических материалов рациональное использование топлива, сырья и других материальных ресурсов становится решающим фактором ее успешного развития



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

в условиях проводимой экономической реформы. Кроме того, использование отходов производства в керамических материалах способствует решению задач «зеленой» экономики. В связи с этим применение в керамических материалах отходов производства приобретает особую актуальность [2, 3].

Цель настоящей работы:

- получение кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии без применения традиционных природных материалов;

- исследование регрессионным методом влияния содержания хвостов обогащения полиметаллических руд, глиноземсодержащего шлама от отработки алюминия и его сплавов на физико-механические и химические показатели кислотоупоров на основе глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ);

- исследование фазового состава кислотоупоров, полученных на основе отходов цветной металлургии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в качестве глинистой составляющей для получения кислотоупоров использовали ГЦИ [1–3, 6, 7], которая образуется после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45 %. Цвет ГЦИ от светло-желтого до розового, плотность 2,36–2,42 г/см³; ГЦИ, по существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных тугоплавких глин, более 10 минералов и повышенное содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$); число пластичности 22–25 [6, 7]. Химический состав исследуемых компонентов приведен в табл. 1.

Хвосты обогащения полиметаллических руд использовали в качестве отощителя и частично в качестве плавня ($5 \leq R_2O \leq 10\%$) для снижения температуры обжига. Хвосты обогащения полиметаллических руд — это пустая порода Новоленингорского месторождения полиметаллических руд, искусственно полу-

ченный методом флотации песок, частицы которого имеют остроугольную форму. Насыпная плотность 1100–1200 кг/м³, истинная плотность 2,64–2,75 г/см³, остаток на сите № 008 40–42 %, органические примеси отсутствуют, огнеупорность 1250–1300 °С. Минеральный состав представлен следующими минералами, мас. %: кварц 50, полевошпат 42, оксиды железа 3, каолинит 5. Химический состав приведен в табл. 1.

Глиноземсодержащий шлам от отработки алюминия и его сплавов образуется в результате процесса травления сплавов концентрированным раствором, состоящим из едкого натра с небольшим количеством специальных веществ. После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осажается осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шлам после осаждения направляется на обезвоживание на фильтр-пресс и далее на утилизацию. Имея повышенное содержание Al_2O_3 , шлам способствует повышению прочности, кислотостойкости и термостойкости керамических кислотоупоров. Отличительной особенностью глиноземсодержащего шлама от отработки алюминия и его сплавов является высокая степень дисперсности. По этому признаку она не имеет себе равных среди порошкообразных материалов, получаемых механическим измельчением [8, 9]. Высокая степень дисперсности придает шламу устойчивую коагуляционную структуру, типичную для всех гелей. Положительным следствием высокой дисперсности шлама ($9000\text{--}10000\text{ см}^2/\text{г}$) является большая его пластичность (>10), что позволяет использовать для производства кислотоупоров малопластичные каолиновые глины. Химический состав шлама представлен в табл. 1. Глиноземсодержащий шлам от отработки алюминия и его сплавов относится к нанотехногенному сырью. Эффект от внедрения наночастиц принципиально выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела, но и носитель квантово-механических проявлений. Присутствие в

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов

Компонент	Содержание, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$
ГЦИ	58,74	21,39	1,76	1,22	6,21	1,82	7,34
Хвосты обогащения полиметаллических руд	74,72	9,19	1,45	1,85	4,44	6,93	1,42
Глиноземсодержащий шлам от отработки алюминия и его сплавов	2,30	58,80	4,80	1,40	3,80	4,80	22,80

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание отходов, мас. %, в составе						
	1	2	3	4	5	6	7
ГЦИ — X_1	80	70	65	60	55	50	45
Хвосты обогащения полиметаллических руд — X_2	5	10	12	15	17	20	22
Глиноземсодержащий шлам от отработки алюминия и его сплавов — X_3	15	20	23	25	28	30	33
Число пластичности	20	18	17	15	13	12	11

Таблица 3. Физико-механические свойства образцов разных составов (см. табл. 2)

Показатели	1	2	3	4	5	6	7
Морозостойкость, циклы	132	148	151	153	155	158	165
Предел прочности при изгибе, МПа	51	61	63	64	66	68	71
Термостойкость, теплосмены	9	11	12	13	15	16	18
Кислотостойкость, %	97,3	97,8	98,0	98,1	98,3	98,4	98,8

системе наночастиц способствует увеличению объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой ими воды и уменьшению объема капиллярно-связанной и свободной воды, что приводит к повышению пластичности керамической массы и прочности [6–9].

Для изучения влияния хвостов обогащения полиметаллических руд (X_2) и глиноземсодержащего шлама от отработки алюминия и его сплавов (X_3) на физико-механические показатели кислотоупоров исследованы составы, приведенные в табл. 2. Для производства керамических материалов используют шихту с числом пластичности, как правило, 11–12. Меньшее число пластичности керамической шихты приводит к появлению трещин на плитках после формования и при этом изделия имеют низкую механическую прочность. Поэтому использование в керамических массах глинистой части хвостов гравитации в количестве менее 45 % нецелесообразно (см. табл. 2) [14].

Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 20–24 %, из массы формовали квадратные плитки типа ПК-1, которые высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при 1250 °С. В табл. 3 приведены физико-механические показатели кислотоупорной плитки. Как видно из табл. 2 и 3, с повышением в керамической массе содержания хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлама все физико-механические свойства образцов улучшаются. При проведении экспериментов такие факторы, как давление прессования и температура обжига, оставались постоянными и поэтому на полученные результаты не влияли. Таким образом, определяющим фактором

качества образца является процентное содержание отходов цветной металлургии.

В настоящей работе использовали регрессионный анализ, который является основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений [10, 11]. Метод позволяет получить знания о ранее неизвестных связях и закономерностях и подобрать обоснованные уравнения. Подобранные модельные уравнения весьма полезны для определения состава керамической массы, обладающей наилучшими свойствами. Регрессионный анализ проводили в четыре этапа: на первом этапе анализировали влияние содержания хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлама на морозостойкость кислотоупоров, на втором — на предел прочности при изгибе, на третьем — на термостойкость, на четвертом — на кислотостойкость. В табл. 4 приведены значения параметров линейных функций Y_i , где $i = 1, \dots, 4$, и величин регрессионного анализа для всех четырех этапов исследования.

Для нахождения уравнения регрессии

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \tag{1}$$

применили метод наименьших квадратов. Получены следующие модельные уравнения: для морозостойкости

$$Y_1 = 106,79 - 0,53X_1 + 2,11X_2, \tag{2}$$

для предела прочности при изгибе

$$Y_2 = 36,83 - 0,17X_1 + 1,17X_2, \tag{3}$$

для термостойкости

$$Y_3 = 1 + 0X_1 + 0,5X_2, \text{ или } Y_3 = 1 + 0,5X_2, \tag{4}$$

Таблица 4. Значения величин регрессионного анализа для первых трех этапов

Значение	Для уравнения регрессии для			
	предела прочно- сти при сжатии, МПа (Y_1)	предела прочно- сти при изгибе, МПа (Y_2)	термостойкости, циклы (Y_3)	кислотостой- кости, % (Y_4)
Коэффициента b_0	106,79	36,83	1	95,65
Коэффициента b_1	-0,53	-0,17	0	-0,06
Коэффициента b_2	2,11	1,17	0,50	0,13
Средней ошибки аппроксимации A , %	1,67	2,08	2,34	0,05
Стандартной ошибки (для оценки Y) S	3,34	1,98	0,50	0,07
Коэффициента детерминации R^2	0,92	0,94	0,98	0,98
Границы интервала с надежностью 95 % для b_0 :				
нижняя	0,9	-44,6	-39,95	80,07
верхняя	212,7	118,3	41,95	111,23
Границы интервала с надежностью 95 % для b_1 :				
нижняя	-11,6	-8,7	-4,27	-1,68
верхняя	10,5	8,3	4,27	1,57
Границы интервала с надежностью 95 % для b_2 :				
нижняя	-8,5	-7,0	-3,6	-1,43
верхняя	12,7	9,3	4,6	1,69
F -наблюдаемое значение	26,24	29,37	113,43	127,82

для кислотостойкости

$$Y_4 = 95,65 - 0,06X_1 + 0,13X_2. \quad (5)$$

Для оценки величины корреляции эксперимента с моделью определили коэффициент детерминированности R^2 , получаемый при сравнении фактических и предсказанных значений Y . Известно, что R^2 при расчетах нормируется от 0 до 1. Если он близок к единице, то уравнение регрессии лучше описывает фактические данные и факторы сильнее влияют на результат. При значении R^2 , близком к 0, уравнение регрессии плохо описывает фактические данные и факторы оказывают слабое воздействие на результат. Для уравнений (2)–(5) можно сделать вывод, что имеется полная корреляция модели с экспериментом. Значения коэффициентов детерминированности приведены в табл. 4.

Для оценки статистической надежности уравнения регрессии использовали критерий Фишера. Определили наблюдаемое значение F -критерия по формуле

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{(n - m - 1)}{m},$$

где $m = 2$; $n = 7$ (см. табл. 4).

Затем определяли табличное значение по таблицам распределения Фишера для заданного уровня значимости ($\alpha = 0,05$). В нашем слу-

чае F табличное равно 6,94. Если наблюдаемое значение F -критерия меньше табличного, то уравнение в целом статистически незначимо, т. е. делается вывод о возможности случайного характера взаимосвязи между переменными. В противном случае с вероятностью 0,95 можно утверждать, что коэффициент детерминации статистически значим и найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна. Таким образом, все уравнения регрессии (2)–(5) статистически надежны с вероятностью 0,95.

Анализ модельных графиков полезен как при уточнении диапазонов состояния между опытами, так и для прогнозирования результатов, не вошедших в эксперимент. Графики полученных зависимостей и экспериментальные данные показаны на рис. 1. Приведенный регрессионный анализ позволил получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента, а также определить область оптимальных с точки зрения использования отходов цветной металлургии.

Рентгенофазовый состав керамических составов 4–7 исследовали на дифрактометре ДРОН-6 с $Co K_\alpha$ -излучением при скорости вращения столика с образцом 1 град/мин. На рис. 2, а показан фазовый состав образцов состава 4. На дифрактограмме порошка состава

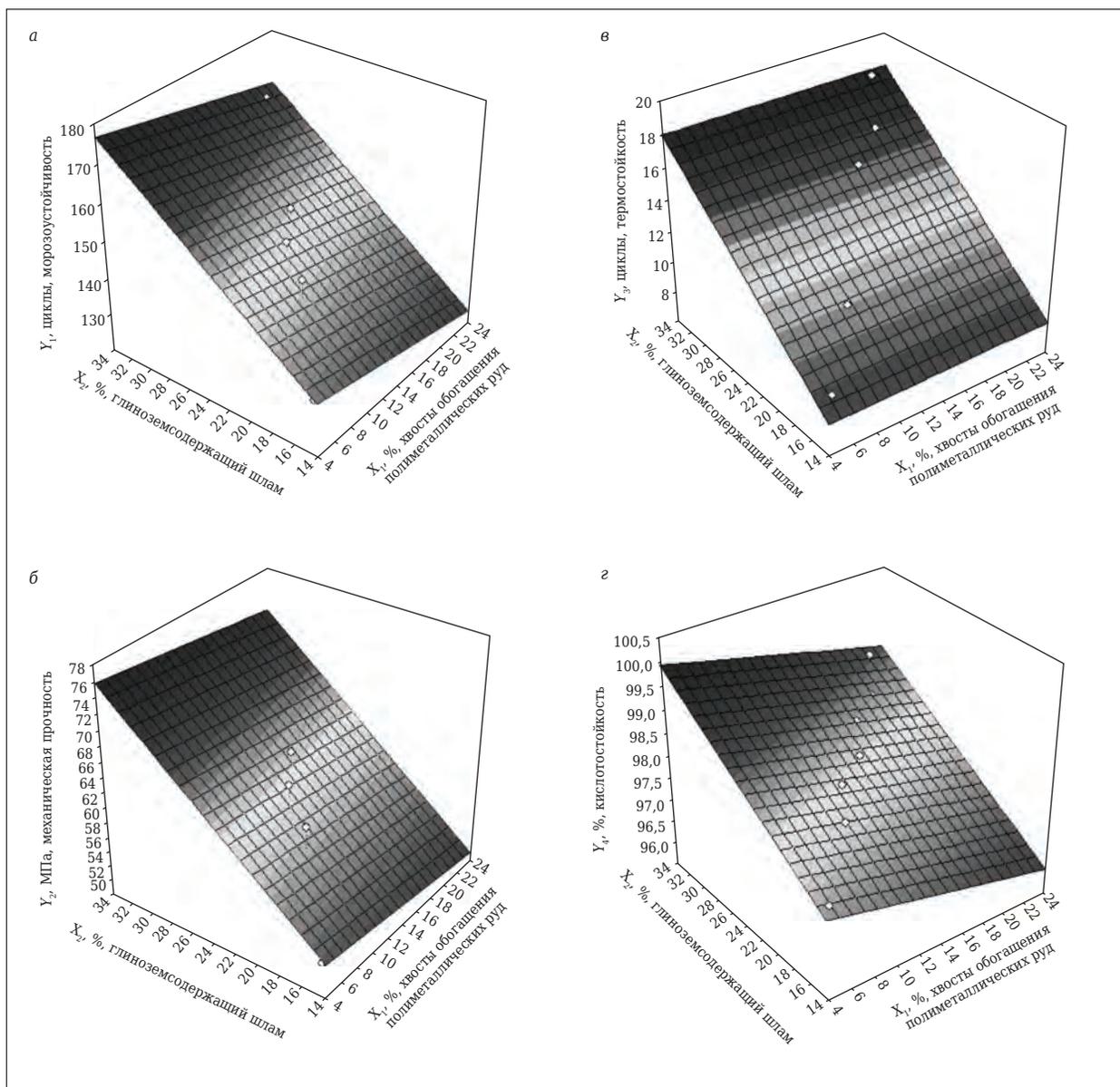


Рис. 1. Влияние содержания хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлама на морозостойкость (а), предел прочности при изгибе (б), термостойкость (в) и кислотостойкость кислотоупоров (з)

4 отмечаются характерные интенсивные линии муллита (0,1699, 0,188, 0,200, 0,211, 0,220, 0,270 и 0,339 нм), кристобалита (0,173, 0,246, 0,292 и 0,403 нм), кварца (0,181, 0,234 и 443 нм), гематита (0,251 и 0,365 нм).

Муллит — единственное устойчивое соединение в системе $Al_2O_3-SiO_2$. Силлиманит и андалузит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) стабильны только в земной коре, а при нагревании распадаются на муллит и кремнезем [17–20]. Муллит — один из часто встречающихся минералов в обожженных керамических материалах. Высокие показатели огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности привлекли внимание исследователей как к получению синтетического муллита, так и к исследова-

нию его структуры [17–20]. Гематит является самым низкотемпературным оксидом железа, и поэтому он может образовываться в области низких температур (<500 °C) [21]. При 550 °C происходят потеря магнитных свойств и изменение кристаллической решетки, что связано с переходом β-фазы в устойчивую α-форму. Гематит в керамических материалах способствует образованию железистого стекла, которое инициирует образование муллита [22–25]. Содержание кристобалита снижает механическую прочность изделий, а образование его из аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации, обуславливает прочность изделий [26–28]. В связи с этим необходимо найти способы регулирования про-

цессов фазообразования, происходящих при обжиге керамических изделий. В частности, найти способы устранения процесса формирования кристобалита в плотносспекшихся керамических изделиях [26–28]. Объемный эффект при переходе α -кварца в α -кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [21, 26–28]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [21, 26–28]. Кристаллизация кристобалита отмечается по трещинам и краям зерен кварца. Аморфный кремнезем, образующийся в образцах состава 4 при муллитизации, растворяется в расплаве, содержание которого увеличивается при 1250 °С. При дальнейшем повышении в составах керамических масс хвостов обогащения полиметаллических руд до 17 % и глиноземсодержащего шлама до 28 % (состав 5) заметного изменения не происходит, за исключением повышения пиков муллита и кристобалита (рис. 2, б). Увеличение содержания в составах керамических масс хвостов обогащения полиметаллических руд до 20 % и глиноземсодержащего шлама до 30 % (состав 6) приводит к образованию α - Al_2O_3 (рис. 2, в).

Несмотря на то что в литературе описано большое количество полиморфных модификаций Al_2O_3 , в настоящее время достоверно доказано существование только двух: α - и γ -модификаций [21, 29]. В составе неметаллических включений присутствует обычно высокотемпературная α -модификация, которая является аналогом природного минерала — корунда. Температура плавления корунда 2050 °С, превращение низкотемпературной γ -в α -модификацию происходит при температурах выше 1000 °С.

В публикации [30] указывается, что если в сырьевых материалах имеются примеси щелочных и щелочноземельных оксидов, которые в первую очередь взаимодействуют с SiO_2 , вся система в процессе обжига будет обогащаться корундом и обедняться муллитом, так как часть SiO_2 , которая должна бы пойти на образование муллита, будет связана в стеклофазе и пойдет на образование кристобалита. Таким образом, в зависимости от содержания в исходной массе Al_2O_3 и SiO_2 , количества и вида примесей и умышленно введенных добавок может существовать бесчисленное количество вариантов составов муллитовой и муллитокорундовой керамики. Понятно, что температура спекания и свойства при этом будут меняться в крайних случаях весьма существенно [30]. Корунд в от-

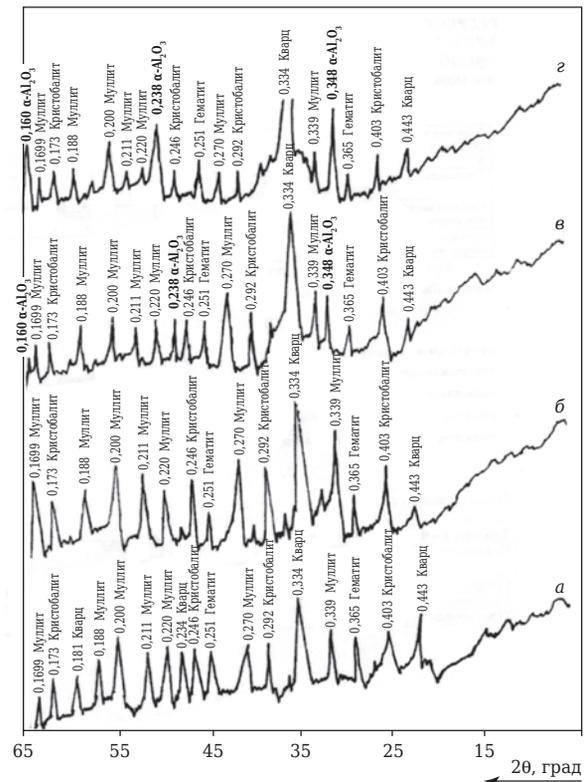


Рис. 2. Рентгенограммы составов 4(а) – 7(з)

личие от муллита незначительно повышает термостойкость, но в то же время существенно увеличивает механическую прочность и морозостойкость кислотоупоров.

При дальнейшем повышении содержания в составах керамических масс хвостов обогащения полиметаллических руд до 22 % и глиноземсодержащего шлама до 33 % (состав 7) заметного изменения не происходит, за исключением повышения пиков корунда (рис. 2, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость между физико-механическими свойствами керамических материалов на основе ГЦИ и содержанием в материалах хвостов обогащения полиметаллических руд, глиноземсодержащего шлама от обработки алюминия и его сплавов. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает взаимосвязь результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

Исследования показали, что использование алюмосодержащих нанотехногенных сырьевых

материалов позволяет получать кислотоупоры с высокими физико-механическими и химическими показателями без применения природных традиционных материалов. Использование алюмосодержащих отходов в производстве кислотоупоров способствует образованию при обжиге изделий упрочняющего минерала

— α -модификации Al_2O_3 , которая является аналогом природных минералов — корунда и муллита. Корунд в отличие от муллита значительно повышает термостойкость, но в то же время заметно увеличивает механическую прочность и морозостойкость керамических композиционных материалов.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.
2. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры — 2013. — № 1. — С. 13–23.
3. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.
4. **Кайракбаев, А. К.** Исследование влияние Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.
5. **Абдрахимов, В. З.** Использование отходов золоторудного месторождения, нефтехимии и энергетики в производстве керамических материалов — перспективное направление для «зеленой» экономики / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, А. К. Кайракбаев // Экология и промышленность России. — 2015. — № 5. — С. 37–41.
6. **Абдрахимова, Е. С.** Экологические аспекты использования золы легкой фракции и отходов цветной металлургии в производстве кислотоупорного кирпича / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 41–44.
7. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 10–16.
8. **Пат. 2385304 RU C 1 C 04 B 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. ; заявл. 09.12.08 ; опубл. 27.03.10, Бюл. № 10.
9. **Пат. 2443654 RU C 1 C 04 B 33/132.** Керамическая масса для изготовления клинкерных керамических изделий / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. ; заявл. 23.06.10 ; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.
10. **Абдрахимова, Е. С.** К вопросу использования алюмосодержащего нанотехногенного сырья в производстве керамических композиционных материала

- лов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. — 2014. — № 12. — С. 44–52.
11. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию шламов щелочного травления солевых алюминиевых шлаков в производстве жаростойких композитов и кислотоупорах / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Экология и промышленность России. — 2014. — № 11. — С. 36, 37.
12. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию нанотехногенных отходов в производстве керамических композиционных материалов / Е. С. Абдрахимова, И. Ю. Рошупкина, В. З. Абдрахимов // Экология промышленного производства. — 2014. — № 3. — С. 20–24.
13. **Абдрахимов, В. З.** Инновационные направления использования кальцийсодержащего нанотехногенного сырья: осадок — отхода сточных вод, отхода пылеуноса асфальтобетонных заводов, шлама от водоочистки воды и гальванического шлама в производстве кирпича / В. З. Абдрахимов, А. В. Колпаков // Изв. вузов. Строительство. — 2013. — № 8. — С. 41–46.
14. **Абдрахимов, В. З.** Керамические строительные материалы / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова. — Самара : Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2010. — 326 с.
15. **Абдрахимов, В. З.** Исследование регрессивным методом зависимости отходов топливно-энергетической промышленности на сушильные свойства стеновой керамики / В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова // Экология промышленного производства. — 2015. — № 1. — С. 6–10.
16. **Абдрахимов, В. З.** Исследование влияния горелых пород в производстве теплоизоляционного кирпича на механические свойства методом линейной регрессии / В. З. Абдрахимов, А. В. Колпаков, А. К. Кайракбаев // Изв. вузов. Строительство. — 2014. — № 9/10. — С. 22–28.
17. **Абдрахимов, В. З.** Исследование кристаллизации муллита при обжиге кислотоупоров / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 4. — С. 39–45.
18. **Абдрахимова, Е. С.** Синтез муллита из техногенного сырья и пирофиллита / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Журнал неорганической химии. — 2007. — Т. 52, № 3. — С. 395–400.
19. **Абдрахимова, Е. С.** К вопросу о муллите / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 3. — С. 40–46.

20. **Абдрахимова, Е. С.** Формирование муллита при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // *Материаловедение*. — 2003. — № 4. — С. 26–31.
21. **Литвинова, Т. И.** Петрография неметаллических включений / *Т. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров* — М.: Металлургия, 1972. — 184 с.
22. **Абдрахимова, Е. С.** Превращения оксидов железа при обжиге бейделлитовой глины / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // *Журнал неорганической химии*. — 2009. — Т. 54, № 1. — С. 42–46.
23. **Абдрахимова, Е. С.** Структурные превращения соединений железа в глинистых материалах по данным мессбауэровской спектроскопии / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // *Журнал физической химии*. — 2006. — Т. 80, № 7. — С. 1–8.
24. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // *Новые огнеупоры*. — 2009. — № 3. — С. 13–19.
25. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров на основе техногенного сырья / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. — 2006. — Вып. 10. — С. 52–55.

26. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения SiO₂ в глинистых материалах различного химико-минералогического состава // *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. В. Абдрахимов* // *Материаловедение*. — 2002. — № 7 — С. 35–41.
27. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения кварца в глинах различного химико-минералогического состава / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. В. Абдрахимов* // *Изв. вузов. Строительство*. — 2007. — № 6. — С. 40–47.
28. **Абдрахимов, В. З.** Фазовые превращения при обжиге легкоплавких глин / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // *Материаловедение*. — 2007. — № 8. — С. 35–41.
29. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / *В. З. Абдрахимов* // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 1. — С. 40–42.
30. **Будников, П. П.** Химическая технология керамики и огнеупоров / *П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной* [и др.]. — М.: Стройиздат, 1972. — 550 с. ■

Получено 07.05.15
© Е. С. Абдрахимова,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

4. Uluslararası Alüminyum
Teknolojileri, Makina ve
Ürünleri İhtisas Fuarı

4th International Aluminium
Technology, Machinery
and Products Trade Fair

8-10 Ekim / October
2015

İSTANBUL

Istanbul Fuar Merkezi
Istanbul Expo Center

ALUEXPO-2015 —

4-я Международная конференция по алюминию

8–9 октября 2015 г. г. Стамбул, Турция

www.aluexpo.com



Д. Т. Н. В. В. Кузин¹ (✉), Н. Р. Портной¹, к. т. н. С. Ю. Фёдоров¹, В. И. Мороз²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

² ОАО «Сандвик – МКТС», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

ВЛИЯНИЕ ВОЗДУШНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ

Экспериментально установлена связь технологических параметров воздушно-абразивной обработки с морфологией поверхности режущих пластин ВOK71 из оксидно-карбидной керамики. Выявлены особенности формирования поверхности керамики в этом процессе и механизмы, участвующие в нем. Показана высокая эффективность воздушно-абразивной обработки для улучшения эксплуатационных характеристик керамических изделий.

Ключевые слова: воздушно-абразивная обработка (ВАО), оксидно-карбидная керамика, морфология, шероховатость, режущая пластина, износ.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным технологическим процессом изготовления изделий из керамических материалов является струйно-абразивная обработка, заключающаяся в воздействии высокоскоростной абразивной струи на поверхность заготовки [1]. В результате этого воздействия на заготовке формируется поверхностный слой, придающий разным керамическим материалам улучшенные свойства [2]. Положительное влияние заключается в уменьшении числа дефектов, образующихся после алмазного шлифования и интенсифицирующих износ изделий при эксплуатации [3, 4].

В качестве носителя абразивных частиц при струйно-абразивной обработке используют жидкость и воздух. В первом случае «инструментом», обеспечивающим снятие припуска с заготовки, является гидроабразивная струя, во втором — воздушно-абразивная струя. Особенности формирования поверхностного слоя керамики при гидроабразивной обработке рассмотрены в работах [5, 6]. В отношении воздушно-абразивной обработки (ВАО) результаты выполненных исследований имеют несистемный характер, что не позволяет оценить эффективность этого метода для управления состоянием поверхностного слоя керамических изделий. Вместе с тем разработка новых методов повышения эксплуатационной стабильности кера-

мических изделий является актуальной научно-технической задачей [7].

В настоящей работе поставлена цель — изучить влияние ВАО на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики (на примере режущих пластин ВOK71).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовали четырехгранные режущие пластины ВOK71 размерами 12,7×12,7×4,76 мм из оксидно-карбидной керамики; ВАО пластин выполняли в двухкамерной установке планетарного типа. Пластины 1 фиксировали в пространстве между четырьмя штырями 2 на внешней поверхности сателлитов 3, расположенных на подвижном рабочем столе 4 установки (рис. 1, а). Синхронизация перемещений исполнительных органов установки обеспечивала вращение сателлитов с пластинами только в момент их пребывания в зоне действия воздушно-абразивной струи, формируемой каждой форсункой. За счет вращения рабочего стола со скоростью v_1 пластины перемещали относительно форсунок, а вращение сателлитов со скоростью v_2 в момент пребывания пластин в зоне действия каждой форсунки обеспечивало равномерную обработку всех рабочих поверхностей (передней, четырех задних и периметра упрочняющей фаски) пластин (рис. 1, б).

Рабочий цикл ВАО состоял из однократного прохождения пластин относительно одиннадцати форсунок, причем в зоне действия каждой форсунки пластины совершали один полный



В. В. Кузин

E-mail: kyzena@post.ru

оборот. Время пребывания пластин в зоне действия каждой форсунки составляло 1, 2 и 3 с, при этом общее время обработки τ составляло 11, 22 и 33 с соответственно. Давление P воздушно-абразивной струи изменяли в диапазоне от 1,5 до 2,5 ат. Угол α наклона форсунок (угол атаки воздушно-абразивной струи) во всех экспериментах оставался неизменным, $\alpha = 45^\circ$. Также были постоянными: абразив — белый электрокорунд фракции 150 мкм, диаметр сопла форсунки $d_{\phi} = 7$ мм и расстояние от сопла до заготовки $L = 120$ мм.

Качество ВАО оценивали морфологией и шероховатостью рабочих поверхностей пластин, а также радиусом округления лезвия пластины. Для измерения этих параметров использовали оптический микроскоп «SteREO DiscoveryV12», сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3LMH, прибор «MicroCAD premium», профилограф-профилометр HOMMEL TESTER T8000. В качестве примера на рис. 1, б показана 3D модель фрагмента режущей пластины ВOK71, на которой обозначены ее основные функциональные элементы. Показаны также два сечения А–А (грань пластины) и Б–Б (вершина пластины), в которых строили профиль рабочей части пластины. Пример построения этого профиля в сечении А–А с выделенным радиусом ρ округления лезвия керамической режущей пластины показан на рис. 1, в. На этой кривой отрезок a_1a_2 принадлежит передней поверхности, отрезок a_2a_3 — упрочняющей фаске, отрезок a_3a_4 — лезвию, отрезок a_4a_5 — задней поверхности пластины. Аналогичные отрезки (b_1b_2 , b_2b_3 , b_3b_4 и b_4b_5) присутствуют на кривой, описывающей профиль в сечении Б–Б. Необходимость использования этих двух сечений для измерения ρ связана с существенными различиями в их значениях на исходных пластинах.

Эффективность ВАО оценивали по результатам сравнительных испытаний режущих пластин ВOK71 при продольном точении заготовки из закаленной стали ШХ15 55 HRC при следующем режиме: скорость резания $v = 170$ м/мин, подача $s = 0,05$ мм/об, глубина резания $t = 0,2$ мм. Использовали резец, который после установки режущей пластины имел следующую геометрию: передний угол $\gamma = -7^\circ$, задний угол $\alpha = 7^\circ$, углы в плане $\varphi = \varphi_1 = 45^\circ$. Через определенное время резания при проведении испытаний фиксировали ширину фаски износа задней поверхности пластины с использованием инструментального микроскопа БМИ-2Ц. Испытания прекращали при достижении фаски износа на задней поверхности пластин значения $h_3 = 0,3$ мм, счи-

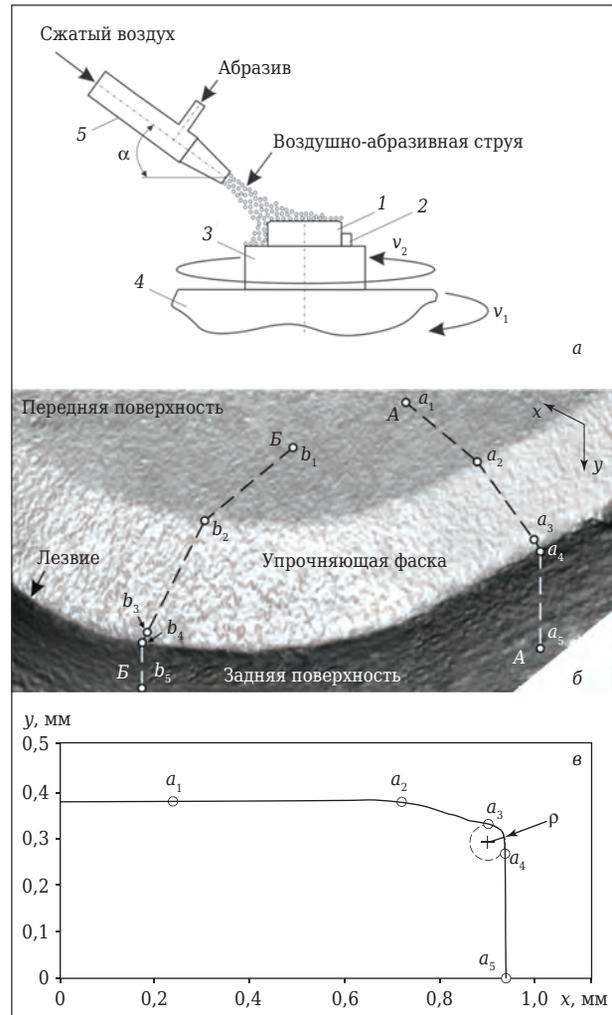


Рис. 1. Схема ВАО (а), 3D модель фрагмента режущей пластины ВOK71 (б) после обработки и профиль ее рабочей части (в)

тая это критерием технологического отказа инструмента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны микрофотографии передней поверхности режущей пластины ВOK71 до и после ВАО (аналогичной морфологией характеризуются задняя поверхность и упрочняющая фаска). Видно, что на исходной поверхности керамической пластины имеется направленный рельеф, который формируют многочисленные канавки (см. рис. 2, а). Эти канавки образовались при шлифовании в результате воздействия единичных алмазных зерен шлифовального круга на обрабатываемую поверхность. На этой поверхности присутствуют многочисленные трещины и области локальных разрушений керамики, природа образования которых подробно рассмотрена в публикациях [8, 9]. Эти дефекты крайне негативно влияют

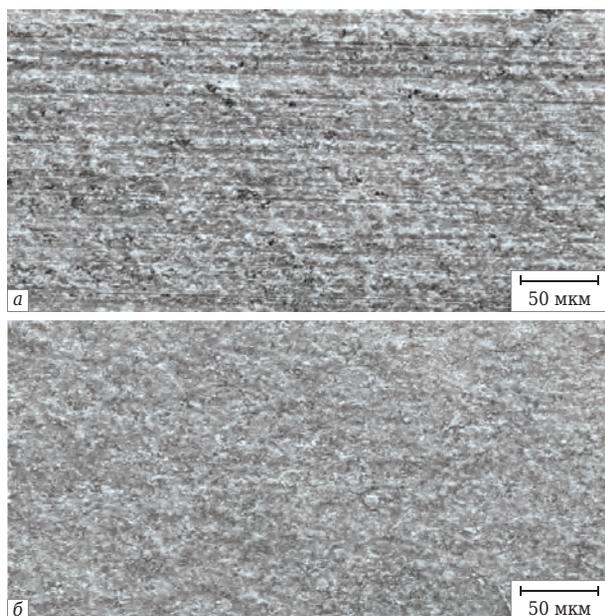


Рис. 2. Морфология поверхности керамической режущей пластины до (а) и после (б) ВАО

на эксплуатационные показатели керамических инструментов [10, 11]. Процесс ВАО существенно изменяет морфологию всех рабочих поверхностей керамических пластин за счет многочисленных ударных воздействий на нее единичных абразивных частиц, обладающих высокой кинетической энергией и имеющих разную геометрию. После этого поверхность керамики приобретает шагреневый рельеф с хаотично распределенными кратерами, выступами и плоскими участками, которые имеют разные форму и размеры. Присутствия трещин и области локальных разрушений керамики на обработанных поверхностях не выявлено. Поверхность керамики в процессе ВАО формируется в результате многочисленных соударений с ней абразивных частиц, обладающих высокой кинетической энергией и имеющих разную геометрию, с образованием кратеров. Исследование поверхности образовавшихся кратеров показало отсутствие локальных разрушений керамики на их дне и боковых поверхностях.

На краях кратеров имеются несимметричные выступы волнистой формы. Анализ формы канавок и выступов позволяет предположить, что их образование произошло в результате совместного действия механизмов микрорезания и пластического течения тонкого поверхностного слоя керамики в направлении перемещения абразивных частиц. В образовании плоских участков на обработанной поверхности задействован транскристаллитный механизм хрупкого разрушения единичных зерен. На пластинах выявлены многочисленные осколки частиц белого электрокорунда, шаржированные в керамическую поверхность, которые не были удалены при последующей ультразвуковой чистке.

Технологические режимы ВАО существенно влияют на морфологию обработанных поверхностей. В качестве примера на рис. 3 показаны поверхности пластин, обработанные с разной интенсивностью абразивного воздействия. В первом случае (см. рис. 3, а) интенсивность абразивного воздействия была наименьшей, в третьем случае (см. рис. 3, в) — наибольшей. Последовательно рассмотрим особенности морфологии каждой из этих поверхностей.

Морфология поверхности пластины, обработанной при $P = 1,5$ ат и $\tau = 11$ с, характеризуется сочетанием шагреневого рисунка с «размытым» направленным рельефом, имевшимся на исходной поверхности пластин (см. рис. 3, а). Выявлены единичные протяженные углубления со сглаженными поверхностями, которые на исходных поверхностях идентифицировали как области локального разрушения керамики. Обнаружены также сглаженные следы трещин. На этой поверхности имеются единичные шаржированные частицы абразивных зерен.

Морфологический рисунок передней поверхности пластины, обработанной при $P = 2$ ат и $\tau = 22$ с, имеет значительно большую степень абразивного воздействия по сравнению с первым случаем ВАО (см. рис. 3, б).



Рис. 3. Морфология поверхностей керамических пластин VOK71 после ВАО при режиме: а — $P = 1,5$ ат, $\tau = 11$ с; б — $P = 2$ ат, $\tau = 22$ с; в — $P = 2,5$ ат, $\tau = 33$ с ($\times 40$)

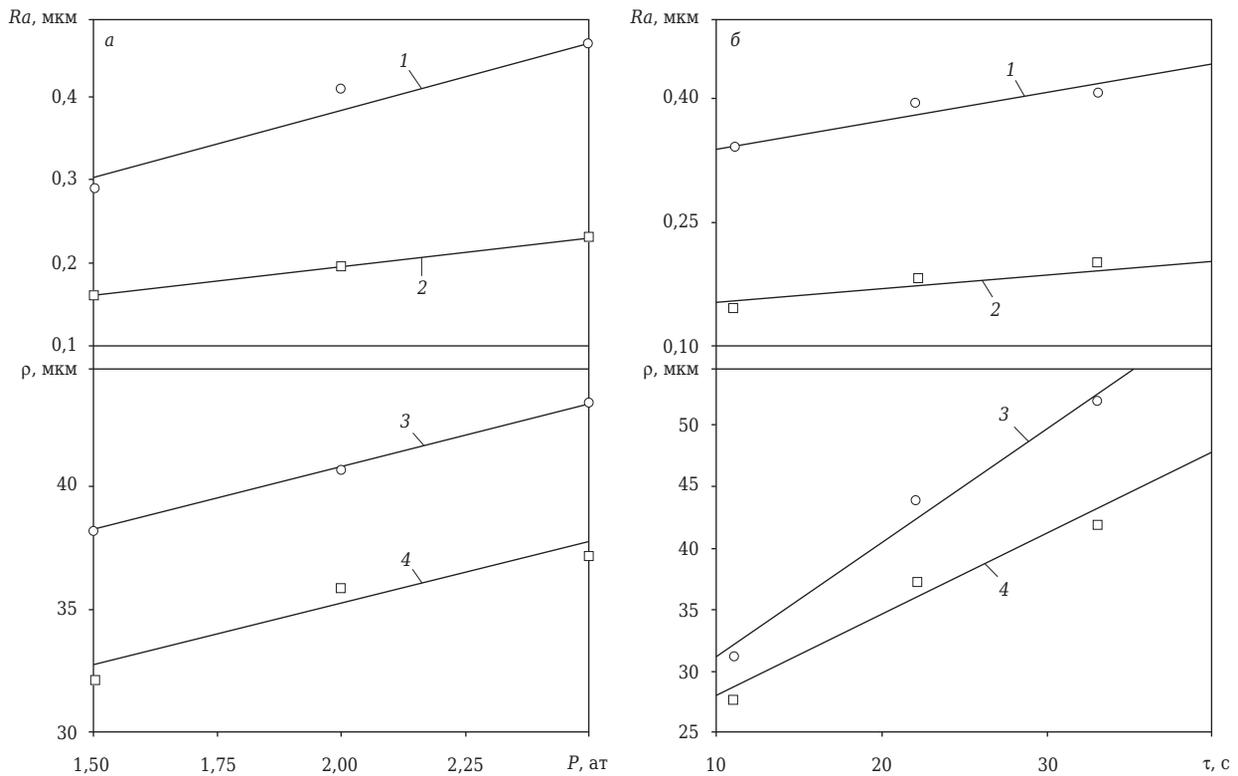


Рис. 4. Влияние P при $\tau = 60$ с (а) и τ при $P = 2,5$ ат (б) на Ra и ρ : 1 — передняя поверхность; 2 — задняя поверхность; 3 — сечение А–А; 4 — сечение Б–Б

Прежде всего, это выражается в практическом отсутствии следов направленного рисунка на обработанной поверхности. Поверхность имеет четко выраженный шагреневый рельеф и значительную степень «шаржирования». На этой поверхности не обнаружено дефектов в виде трещин и областей локального разрушения поверхностного слоя керамики.

Поверхность пластины ВОК71, обработанной при $P = 2,5$ ат и $\tau = 33$ с, имеет наибольшую степень абразивного воздействия (см. рис. 3, в). Морфология этой поверхности характеризуется весьма грубым шагреневым рельефом с многочисленными кратерами размерами более 50 мкм, хаотично распределенными по поверхности. Следов направленного рисунка на этой поверхности не выявлено; степень шаржирования наибольшая, причем размер отдельных осколков абразивных зерен превышает 30 мкм.

Количественные показатели изменения состояния поверхностей и лезвия пластин ВОК71 после пескоструйной обработки показаны на рис. 4. Перед началом анализа приведенных зависимостей следует отметить, что параметр шероховатости передней поверхности исходных пластин составлял $Ra = 0,1 \div 0,15$ мкм, задней поверхности $Ra = 0,09 \div 0,12$ мкм. Столь однозначных значений радиуса округле-

ния лезвия пластин ВОК71 не получено из-за большого числа выкрашиваний шириной до 0,04 мм (этот размер допускается ГОСТ 25003) на гранях и вершинах пластин. Среднее значение радиуса округления лезвия на его бездефектных участках составляло $\rho = 23$ мкм, на участках с выкрашиваниями $\rho = 84$ мкм. При этом усредненным значением этого параметра по всей длине лезвия пластины считали $\rho = 54$ мкм. Сопоставление этих данных с результатами экспериментов (см. рис. 4) показывает, что ВАО увеличивает Ra и ρ на бездефектных участках лезвия, уменьшает ρ на участках лезвия, имеющих выкрашивания.

При увеличении P и τ возрастают средние значения Ra и ρ . Например, при росте P от 1,5 до 2,5 ат при обработке в течение $\tau = 22$ с среднее значение Ra возрастает от 0,29 до 0,45 мкм и от 0,09 до 0,23 мкм на передней и задней поверхностях соответственно (см. рис. 4, а). При обработке с $P = 1,5$ ат средние значения ρ составляют 38 и 32 мкм для сечений А–А и Б–Б соответственно, при обработке с $P = 2$ ат 41 и 36 мкм для сечений А–А и Б–Б соответственно, при обработке с $P = 2,5$ ат 44 и 37 мкм для сечений А–А и Б–Б соответственно. С увеличением τ от 11 до 33 с ($P = 2,5$ ат) средние значения Ra возрастают с 0,35 до 0,41 мкм и с 0,15 до 0,20 мкм на передней и задней по-

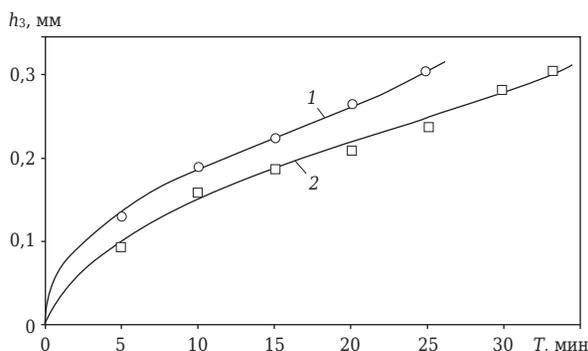


Рис. 5. Влияние времени T эксплуатации пластины ВОК71 до (1) и после (2) ВАО на износ h_3 при точении с $v = 170$ м/мин, $s = 0,05$ мм/об и $t = 0,2$ мм

верхностях (см. рис. 4, б). Средние значения ρ повышаются с 33 до 52 мкм и с 28 до 42 мкм в сечениях А–А и Б–Б соответственно. Видно, что наибольшие значения ρ после ВАО не превышают его усредненного значения ($\rho = 54$ мкм) до обработки.

На рис. 5 показаны результаты сравнительных испытаний пластин ВОК71 до и после ВАО при точении закаленной стали ШХ15. Испытывали пластины после ВАО при $P = 2,5$ ат и $\tau = 22$ с, так как эти пластины в наибольшей степени соответствовали установленному критерию состояния их рабочей части. Анализ зависимостей, характеризующих связь времени эксплуатации этих пластин с износом их задней поверхности, свидетельствует о высокой эффективности ВАО. Время эксплуатации пластин после обработки превышает в 1,5 раза аналогичный показатель исходных пластин при использовании критерия технологического отказа инструмента ($h_3 = 0,3$ мм).

Выявлена существенная разница в интенсивности износа на этапе приработки исходных пластин и пластин после ВАО. Например, среднее время эксплуатации до достижения износа на задней поверхности $h_3 = 0,1$ мм исходных пластин ВОК71 составило $T = 2,5$ мин, у обработанных пластин $T = 4,9$ мин. Практически аналогичные зависимости выявлены в отношении других рабочих поверхностей пла-

Библиографический список

1. **Wakuda, M.** Material response to particle impact during abrasive jet machining of alumina ceramics / M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // Journal of Materials Processing Technology. — 2003. — Vol. 132. — P. 177–183.
2. **Wakuda, M.** Effect of workpiece properties on machinability in abrasive jet machining of ceramic materials / M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // Precision Engineering. — 2002. — № 26. — P. 193–198.

стин ВОК71. На последующем этапе эксплуатации эффект ВАО несколько уменьшается, но остается заметным (см. рис. 5). Этот факт свидетельствует о повышении износостойкости оксидно-карбидной керамики за счет минимизации числа технологических дефектов на рабочих поверхностях пластин, что тормозит зарождение и развитие трещин в поверхностном слое керамических пластин при эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что после ВАО изменяется морфология поверхности керамики, причем ее морфологический рисунок зависит от режима обработки. Обработанная поверхность имеет шагреньевый рельеф с многочисленными кратерами и выступами, образованными в результате совместного действия механизмов микрорезания и пластического течения тонкого поверхностного слоя керамики в направлении перемещения абразивных частиц. Процесс ВАО увеличивает параметр шероховатости Ra всех рабочих поверхностей и радиус ρ округления лезвия на бездефектных его участках, но уменьшает ρ на участках лезвия с выкрашиваниями. При росте давления P воздушно-абразивной струи и времени τ обработки средние значения Ra и ρ возрастают.

Высокая эффективность ВАО подтверждена результатами сравнительных испытаний пластин ВОК71 до и после ВАО при точении закаленной стали ШХ15. Время эксплуатации обработанных пластин превышает в 1,5 раза аналогичный показатель исходных пластин при использовании критерия технологического отказа инструмента.

* * *

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

3. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

4. **Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

4. **Кузин, В. В.** Технология механической обработки деталей из высокоугнеупорной керамики на ос-

нове нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

5. **Григорьев, С. Н.** Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 51–56.

Grigor'ev, S. N. Model of the formation of the profile of a cut in the hydroabrasive machining of a high-density ceramic / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 48–53.

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

7. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.

Kuzin, V. V. Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.

8. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Engineering Materials. — 2012. — Vol. 496. Precision Machining. — P. 127–131.

9. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 402–406.

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

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

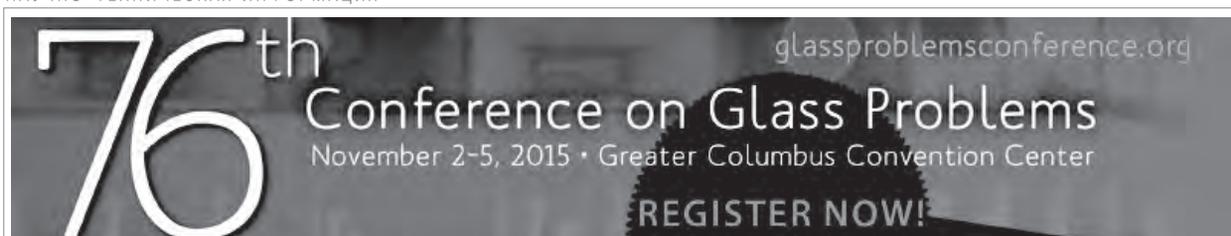
11. **Кузин, В. В.** Особенности эксплуатации канавочных резцов с керамическими пластинами при обработке деталей из закаленных сталей / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 8. — С. 73–77.

Kuzin, V. V. Performance of Channel Cutters with Ceramic Plates in Machining Quenched Steel / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov [et al.] // Russian Engineering Research. — 2013. — Vol. 33, № 1. — P. 24–28. ■

Получено 23.07.15

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



76-я конференция по проблемам стекольной промышленности

2–5 ноября 2015 г.

г. Колумбус, шт. Огайо, США

Тематика

- Основы получения шихт и эксплуатация стекловаренных печей
- Окисление
- Тестирование стекла и диагностика излома
- Плавка стекла
- Огнеупорные материалы
- Защита окружающей среды
- Моделирование, штамповка



ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ТИГЛЕЙ ДЛЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ ЛИГАТУР РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Райков А. Ю., Алёшин А. П., Рылов А. Н., Зелянский А. В., Пятырков С. П., Вохменцев С. А., Трубочёв М. В., Кащеев И. Д., Земляной К. Г.

Патент RU 2525887
МПК C04B35/66, C04B35/101

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано для изготовления футерованных керамикой тиглей для выплавки лигатур, содержащих ванадий и/или молибден. Технический результат изобретения — создание тиглей с гарантированной стойкостью футеровки при эксплуатации. Способ включает формование тигля из огнеупорной массы, которую готовят смешиванием 5–15 %-ного водного раствора кальцинированной соды со шлаком — побочным продуктом алюмотермического производства выплавляемых лигатур из расчета 0,07–0,15 л водного раствора кальцинированной соды на 1 кг шлака, выдержку, сушку и охлаждение тигля. Сушку тигля осуществляют выдержкой от 100 до 150 °С в течение 1,0–1,5 ч, после чего температуру сушки повышают до 600–800 °С и выдерживают в течение 9,5–11,0 ч. Изготовленный тигель имеет открытую пористость футеровки 38–40 %, водопоглощение 13–18 %, механическую прочность 3–10 МПа.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». — 2014. — № 23.

СПОСОБ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Детков П. Я., Мякин В. К., Петров И. Л.

Патент RU 2525889
МПК C04B35/111, C04B35/119

Изобретение относится к технологиям получения керамических материалов, в частности к способам легирования керамики, и может быть использовано в области электротехники и машиностроения для изготовления высокопрочных керамических изделий. Технический

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

результат изобретения — повышение прочности и снижение рассеяния прочности алюмооксидной керамики. Способ легирования алюмооксидной керамики включает получение заготовки из шликера, удаление технологической связки и обжиг. Согласно изобретению после удаления технологической связки заготовку пропитывают водным раствором нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, затем осуществляют ее нагрев с повышением температуры до 400 °С. Последующий обжиг выполняют с равномерным нагревом заготовки до температуры 1600–1650 °С в течение 12 ч, выдерживают при максимальной температуре до 1 ч и равномерно охлаждают заготовку до комнатной температуры в течение 3–4 ч.

«Бюллетень». — 2014. — № 23.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ТИГЛЕЙ ДЛЯ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ ЛИГАТУР, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ И/ИЛИ МОЛИБДЕН

Райков А. Ю., Алёшин А. П., Рылов А. Н., Зелянский А. В., Пятырков С. П., Вохменцев С. А., Трубочёв М. В., Кащеев И. Д., Земляной К. Г.

Патент RU 2525890
МПК C04B35/66, C04B35/101

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано для изготовления футерованных керамикой тиглей для алюмотермической выплавки лигатур редких тугоплавких металлов. Технический результат изобретения — получение высокопрочного огнеупорного керамического монолитнонабивного тигля с низкой теплопроводностью при малой энергоёмкости способа его изготовления.

1. Способ изготовления керамических тиглей для алюмотермической выплавки лигатур, содержащих ванадий и/или молибден, включает формование тигля из огнеупорной смеси шлака алюмотермического производства с высокоглиноземистым цементом. Способ отличается тем, что тигель изготавливают из смеси шлака — побочного продукта алюмотермического процесса выплавки лигатур, содержащих ванадий и/или молибден, осуществляемого в этих тиглях, в качестве связки используют суперпластификатор СП-1. При этом вначале смешивают шлак с пластификатором из расче-

та 0,8–1,2 кг пластификатора на 200 кг шлака, полученную смесь разбавляют водой из расчета 1 дм³ на 14–15 кг шлака и смешивают до полного увлажнения смеси. Затем вводят высокоглиноземистый цемент из расчета 0,5–1,5 кг на 12–14 кг шлака.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что используют высокоглиноземистый цемент, содержащий только моно- и диалюминат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) в соотношении 1:1.

«Бюллетень». — 2014. — № 23.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Евстропьев С. К., Волынкин В. М., Шашкин А. В., Соколова С. Е.

Патент RU 2525892
МПК C04B35/14, C04B41/46

Изобретение относится к технологии получения модифицированных керамических материалов на основе кварцевого стекла. Технический результат изобретения — повышение прочности и термостойкости изделий.

1. Способ получения кварцевой керамики включает изготовление шликера из боя кварцевого стекла, формование сырой заготовки методом отливки в гипсовые формы, пропитку сырой заготовки жидким пропитывающим раствором, сушку заготовки кварцевой керамики и последующую термообработку. Способ отличается тем, что пропитывающий раствор содержит смесь $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, тетраэтоксисилана, этанола и воды. При этом молярное соотношение компонентов обеспечивает в пропитывающем растворе $\text{pH} \geq 4$, а термообработку пропитанной заготовки кварцевой керамики осуществляют при 950–1200 °С.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

24–29 января 2016 г.

г. Дейтона-Бич, Флорида, США

2. Способ по п. 1 отличается тем, что пропитывающий раствор имеет продолжительность гелеобразования от 10 мин до 6 ч.

«Бюллетень». — 2014. — № 23.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМОКИСЛОРОДНОЙ КЕРАМИКИ, СТРУКТУРИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРАМИ TiN

Смирнов В. М., Земцова Е. Г., Монин А. В.

Патент RU 2526453
МПК C04B35/80, C04B35/117, B82Y30/00

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к производству высокопрочного и высокотермостойкого керамического композиционного материала на основе алюмоокислородной керамики, структурированной в объеме наноструктурами (нанонитями) TiN, и может быть использовано в машиностроении, в изделиях авиационно-космической техники, двигателестроении, металлообрабатывающей промышленности, в наиболее важных и подверженных экстремальным термоциклическим нагрузкам узлах и деталях. Новый керамический композиционный материал включает алюмоокислородную матрицу и дисперсную фазу TiN при соотношении 84,1 % Al_2O_3 и 15,9 % TiN с диаметром нанонитей TiN 5 нм и имеет высокие прочностные характеристики: предел прочности при 3-точечном изгибе (1262 ± 20) МПа и вязкость разрушения 9 МПа/м^{1/2}. За счет этого он может успешно использоваться в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500 °С на воздухе.

«Бюллетень». — 2014. — № 23.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

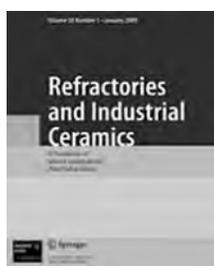
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!

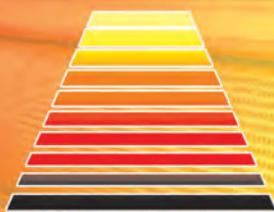


Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была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

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

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

Редакция



ТЕРМООБРАБОТКА

Девятая международная специализированная выставка

15 - 17 сентября 2015

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 7, зал 1

Единственная в России выставка
термического оборудования и технологий

15-16
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика:

- Промышленные печи и установки всех типов для термической и химико-термической обработки. Вакуумная электротермия / Индукционное оборудование
- Лабораторное, аналитическое и контрольно-измерительное оборудование
- новый раздел** Системы охлаждения: градирни и чиллеры
- Оснастка для термического оборудования
- Горелки, системы газоснабжения и автоматизации. Системы управления и регулирования
- новый раздел** Закалочное оборудование, масла и среды.
Лазерная закалка и лазерное термоупрочнение
- новый раздел** Промышленные моечные машины и линии
- Огнеупоры, теплоизоляция, графитовые и углеродные изделия



Параллельно 15 - 17 сентября 2015 года в павильоне 7 ЦВК «Экспоцентр» проводится выставка технологий и оборудования для формообразования металлов и неметаллов

- Проектирование изделий, модельная оснастка
- Заготовительное производство
- Оборудование для литейных производств. Кузнечно-прессовое оборудование
- Электрофизические и электрохимические методы обработки. Модифицирование
- Обработка поверхностей

FORMEX

Научно-практическая конференция "Инновационные технологии формообразования"

Информационная поддержка:



Организатор:

ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо»

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620

E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru

Твиттер: [@htexpo_ru](https://twitter.com/htexpo_ru) | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka



