



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

## 11-13 НОЯБРЯ 2021

МОСКВА, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»



Место проведения:



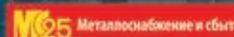
Организатор:

**МЕТАЛЛ  
ЭКСПО**

При поддержке:



Генеральный  
информационный партнер:



Оборудование и технологии  
для металлургии  
и металлообработки  
МеталлургМаш\*2021



Металлопродукция  
и металлоконструкции  
для строительной отрасли  
МеталлСтройФорум\*2021



Транспортные  
и логистические услуги  
для предприятий ГМК  
МеталлТрансЛогистик\*2021

27-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА

# МЕТАЛЛ ЭКСПО 2021

[www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)

# 11

НОЯБРЬ 2021

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 04.11.21. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Исагулов А. З., Кашеев И. Д., Сидорина Е. А., Земляной К. Г.** Механизм разрушения футеровки коксогововой вагранки под действием щелочей и фтора. Часть 2.....3

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Давыдов С. Я., Макаров В. Н., Кожушко Г. Г., Макаров Н. В., Угольников А. В.** Инновационный способ активной теплозащиты трубопроводов для перемещения горячих сыпучих материалов и цилиндрических аппаратов.....7

## ТЕПЛОТЕХНИКА

**Матюхин В. И., Фокин С. Н., Матюхина А. В., Ямшанова Н. В., Киселев Е. В.** Особенности перевода электрических проходных печей для термообработки камнелитых изделий на газовое отопление.....12

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**К 50-летию промышленного производства и применения отечественных кварцевых огнеупоров**

**Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Дякин П. В.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 12-2. ВКВС и керамобетоны кремнеземистых составов..17

**Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Киров С. С.** О взаимодействии плавнелитых огнеупоров с расплавами оптических стекол...31

**Федотов А. В., Беляков А. В.** Особенности гидротермального синтеза наноразмерного порошка бёмита.....36

**Руденок Л. П., Суворов С. А., Румянцев В. И., Булатов О. Н.** Сверхтвёрдый композиционный материал на основе кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана.....42

**Сазонова М. В., Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В.** Термическая стабильность композитов и покрытий на основе  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  при нагревании на воздухе до 1600 °C.....48

**Титов Н. В., Коломейченко А. В., Басинюк В. Л.** Исследование металлокерамических покрытий с наноразмерным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , формируемых при карбовибродуговом упрочнении...52

**Савельев А. П., Чугунов М. Н., Еналеева С. А., Кравченко И. Н.** Состав и технология нанесения огнеупорного покрытия для древесины с использованием наноразмерного наполнителя.....57

## ЭКОНОМИКА И РЫНОК

**Кононов В. А.** Мировые тенденции развития производства огнеупорных материалов в 2021–2025 гг. ....62

**Abstracts**.....70

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Sidorina E. A., Zemlyanoy K. G.** The mechanism of destruction of the coke oven gas cupola lining under the influence of alkalis and fluorine. Part 2.....3

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Davydov S. Ya., Makarov V. N., Kozhushko G. G., Makarov N. V., Ugolnikov A. V.** An innovative way of active thermal protection of pipelines for moving hot bulk materials and cylindrical apparatus.....7

## HEAT ENGINEERING

**Matyukhin V. I., Fokin S. N., Matyukhina A. V., Yamshanova N. V., Kiselev E. V.** Passing furnaces for heat treatment of stone products to gas heating.....12

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**To the 50th anniversary of industrial production and use of domestic quartz refractories**

**Pivinskii Yu. E., Grishpun E. M., Gorokhovskii A. M., Dyakin P. V.** Cement-free refractory concretes. Part 12-2. HCBs and ceramic concretes of siliceous compositions..17

**Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S.** On the interaction of fused refractories with optical glass melts.....31

**Fedotov A. V., Belyakov A. V.** Features of hydrothermal synthesis of nanostructured boehmite.....36

**Rudенок L. P., Suvorov S. A., Rummyantsev V. I., Bulatov O. N.** Superhard composite material based on titanium compound plated cubic boron nitride.....42

**Sazonova M. B., Ban'kovskaya I. B., Kolovertnov D. V.** Thermal stability of composites and coatings based on  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  when heated in air to 1600 °C.....48

**Titov N. V., Kolomeychenko A. V., Basinyk V. L.** Study of metal-ceramic coatings formed by carbo-vibroarc hardening containing nanosized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....52

**Savel'ev A. P., Chugunov M. N., Enaleeva S. A., Kravchenko I. N.** Composition and technology of applying a refractory coating for wood using a nanoscale filler.....57

## ECONOMY AND MARKET

**Kononov V. A.** Global trends in the development of refractory production in 2021–2025.....62

**Abstracts**.....70

Д. Т. Н. А. З. Исагулов<sup>2</sup>, д. т. н. И. Д. Кашеев<sup>1</sup>, Е. А. Сидорина<sup>2</sup> (✉),  
К. Т. Н. К. Г. Земляной<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Карагандинский технический университет,  
г. Караганда, Республика Казахстан

УДК 666.762.1:669.183.579

## ПОВЕДЕНИЕ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ КОКСОГАЗОВОЙ ВАГРАНКИ ПРИ ПЛАВКЕ ЧУГУНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛОМА АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Часть 2\*

Исследованы образцы шамотного огнеупора после службы в шахте и горне коксогазовой вагранки при плавке чугуна со сфероидальным графитом с использованием в качестве восстановителя углеродистых отходов электролизного производства алюминия. Установлено, что в процессе эксплуатации шамотного огнеупора его структура изменяется под действием коррозионных факторов, специфичных для каждой зоны вагранки. С корродиентами в первую очередь взаимодействуют силикаты огнеупора (стеклофаза, кварц). Вторичная муллитизация в процессе эксплуатации огнеупора проходит весьма активно, что связано с минерализующим действием фторсодержащих паров печной атмосферы. В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности при сжатии огнеупора, и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате в футеровке горна огнеупор разрушается сначала механически, а потом химически, растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. Стеклофаза изделий пропитывается оксидами железа с их восстановлением в структуре огнеупора под действием печной атмосферы.

**Ключевые слова:** коксогазовая вагранка, футеровка, алюмосиликатные изделия, коррозионная стойкость, муллитобразование.

**В** промышленности примерно половина огнеупоров разрушается вследствие недостаточной химической стойкости. Огнеупоры взаимодействуют с разными корродиентами: шлаками, металлами, газами. Одной из причин разрушения огнеупоров корродиентами является растворение [1], при котором на поверхности контакта образуется слой продуктов взаимодействия (коррозия огнеупора). Те частицы, которые по каким-то причинам не успевают раствориться, удаляются затем вместе с продуктами взаимодействия (эрозия огнеупора).

Агрессивность шлака во многом зависит от активности ионов. Наибольшая активность свойственна ионам свободного кислорода. Ионы

фтора и щелочей дополнительно увеличивают агрессивность шлака, снижая его вязкость и температуру плавления.

В части статьи [2] показано, что срок службы шамотных изделий в условиях коксогазовой вагранки при выплавке чугуна с шаровидным графитом при использовании в качестве науглероживателя углеродистых отходов электролизеров производства алюминия менее 7 сут. При этом огнеупоры приобретают выраженное зональное строение. Химический состав образцов до и после эксплуатации, а также ваграночного шлака приведен в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что:

– в результате плавки чугуна с шаровидным графитом в вагранке получается шлак с модулем основности 0,13, т. е. весьма кислый, что обуславливает необходимость высокой температуры перегрева для обеспечения его текучести при сливе. Следует отметить также низкое содержание щелочных оксидов (0,091 мас. %) несмотря на их высокое содержание в углеродистой части шихты. Это указывает на испарение щелочей и фтора в процессе получения чугуна;

– химические составы зон шамотного огнеупора после службы в шахте и горне близки и содержат в рабочей зоне количество SiO<sub>2</sub>, от-

\* Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2021 г.



Е. А. Сидорина  
E-mail: elena.sidorina.78@mail.ru

**Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов**

Образец	Содержание, мас. %								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	MnO
До службы	37,7	54,3	3,75	0,71	0,58	0,27	1,59	0,008	0,024
Шлак ваграночной плавки	18,16	50,26	12,93	0,091	10,18	1,03	1,28	0,15	2,218
После службы в шахте:									
корочка рабочей зоны (оплавленная)	26,4	61,6	5,34	0,21	1,95	0,20	1,52	0,35	0,154
рабочая зона	29,61	57,12	4,22	0,66	1,04	0,29	1,85	0,19	0,126
переходная зона	35,25	51,72	3,96	0,71	0,54	0,31	2,16	0,16	0,068
пропитанная зона	38,62	50,44	3,12	1,19	0,27	0,47	2,27	0,14	0,016
После службы в горне:									
корочка рабочей зоны (оплавленная)	3,45	67,27	11,08	0,69	13,17	1,21	2,23	0,15	0,721
рабочая зона	37,36	52,49	4,79	0,80	0,43	0,31	1,94	0,06	0,041
переходная зона	25,11	65,92	4,72	1,20	0,49	0,40	1,44	0,29	0,036
пропитанная зона	37,22	51,81	3,34	0,86	0,31	0,36	1,95	0,02	0,03

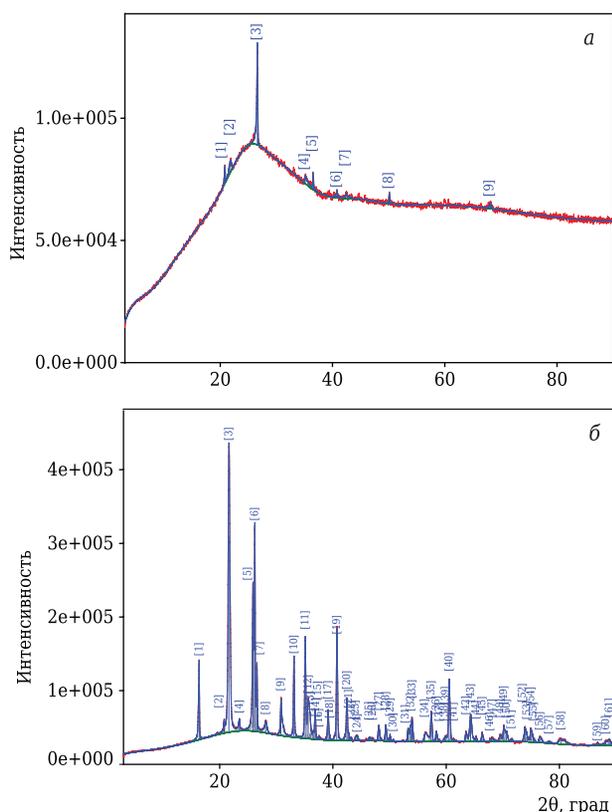
вечающее содержанию его в шлаке. В целом поведение огнеупора зависит в основном от содержания компонентов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соответствии с диаграммой состояния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур, отвечающих плавке металла (чугуна).

Образцы шамотного огнеупора после службы в горне и шахте вагранки имеют черный цвет вследствие насыщения структуры оксидами железа и сажистым углеродом, выделение которого идет по реакции Бела: 2CO ⇌ CO<sub>2</sub> + C. Реакция выделения сажистого углерода происходит в объеме шамотного огнеупора пористостью

22 % и ускоряется катализаторами (оксидами железа) [3]. Фазовый состав исходного шамотного огнеупора и ваграночного шлака показан на рис. 1 и приведен в табл. 2.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что минеральной основой исходного шамотного огнеупора являются муллит и кристобалит (кварц) при умеренном содержании стеклофазы анортитового состава. Небольшое количество корунда свидетельствует об использовании в шихте огнеупора высокоглиноземистой добавки для повышения содержания муллита в матрице изделия. Шлак ваграночной плавки практически полностью состоит из стеклофазы железо-алюминат-кремнеземистого состава (фаялит + альмандин + анортит).

Фазовый состав шамотного изделия по зонам после службы в шахте и горне вагранки приведен в табл. 3. Видно, что в процессе эксплуатации огнеупора количество стеклофазы возрастает до 30–35 %, ее состав меняется преимущественно с анортитового на анортит-фаялитовый. При этом в огнеупоре повышается содержание оксидов железа (в виде ферритов кальция и силикатов железа) и снижается со-



**Рис. 1.** Рентгенограммы ваграночного шлака (а) и исходного шамотного огнеупора (б)

**Таблица 2. Фазовый состав ваграночного шлака и исходного шамотного огнеупора**

Фаза	Формула	Содержание фазы, мас. %	
		в шлаке	в огнеупоре ШБ
Стеклофаза	–	70–80	20–25
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2–4
Муллит + железистый гранат	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> + Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	–	50–55
Кристобалит	SiO <sub>2</sub>	2–4	22–25
Фаялит	Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	5–7	1–2
Волластонит	CaSiO <sub>3</sub>	2–5	–
Анортит	Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	–	3–5
Магнетит + вустит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeO	2–4	До 1
Ферриты кальция	Ca(Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + (Ca, Fe)O	2–6	–

Таблица 3. Фазовый состав огнеупора после службы в шахте и горне вагранки

Фаза	Формула	Содержание фазы, мас. %, в зоне					
		шахты			горна		
		корочка рабочей зоны	рабочая зона	пропитанная зона	корочка рабочей зоны	рабочая зона	пропитанная зона
Стеклофаза	–	30–35	30–35	25–30	До 40	30–35	25–30
Ранклинит	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	2,3	0,9	1,0	–	5,1	1,0
Геленит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$	–	1,1	–	–	1,1	Следы
Муллит	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	38,0	42,0	47,0	17,0	12,0	22,5
Кристобалит	$\text{SiO}_2$	14,0	19,0	19,0	9,0	11,0	12,0
Фаялит	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$	1,7	0,1	0,2	0,70	2,0	2,0
Ферриты кальция	$\text{Ca}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$	1,7	–	2,8	0,20	11,0	Следы
Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	4,0	3,4	–	0,04	12,0	20,0
Вюстит	$\text{FeO}$	–	–	–	32,0	0,7	Следы
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5	–	–	0,6	2,0	6,0

держание огнеупорных фаз (муллита и кристобалита) даже с учетом вторичной кристаллизации муллита. Общее содержание внедренных фаз составляет от 9,0 % в корочке рабочей зоны до 2,8 % в пропитанной зоне.

После службы в горне вагранки фазовый состав огнеупора меняется в большей степени. Корочка рабочей зоны огнеупора практически полностью состоит из шлакового гарнисажа: стеклофазы ферритового состава (до 40 %) и вюстита (32,0 %) с остатками огнеупорных фаз — муллита (17,0 %) и кристобалита (9,0 %). Пропитанные зоны также отличаются повышенным содержанием ферритовых фаз (стеклофазы и кристаллических) и существенным снижением содержания первичных огнеупорных фаз — муллита и кристобалита.

В процессе эксплуатации шамотных огнеупоров в футеровке вагранки изменяются не только их физико-химические свойства, но и структура как на макро-, так и на микроуровне. Исходная макроструктура изделий состоит из связующей криптокристаллической массы (матрицы) и более крупных зерен шамота, небольшого числа мелких зерен корунда и кристобалита (заполнители различной дисперсности). Матрица обожженного шамотного изделия представлена криптокристаллической связующей массой силикатного стекла и дисперсных зерен шамота, окруженных тончайшими бесцветными каемками метастабильного кристобалита.

Воздействие высокой температуры, восстановительной атмосферы и  $\text{CO}$ , проникающей в поры, окрашивают изделия и футеровку в темный цвет. Наиболее измененная часть структуры огнеупора в шахте и горне вагранки — корочка рабочей зоны — состоит из огнеупора, рекристаллизованного под действием фтористых минерализаторов и пропитанного шлаком. Рабочая поверхность изделий покрыта слоем шлака толщиной 2–5 мм и изношена равномерно, а в зоне горна, кроме того, наблюдаются

интенсивное растрескивание структуры и проникновение в трещины и поры расплава шлака и металла.

При большом увеличении (рис. 2) видно, что образец сложен из отдельных зерен шамота и кварца, разделенных микротрещинами, частично заполненными стеклофазой с высоким коэффициентом отражения. Часть зерен пропитана продуктами плавки и превратилась в стеклообразную криптокристаллическую массу.

Переходная зона в изделиях подвергается меньшим структурным изменениям, чем рабо-

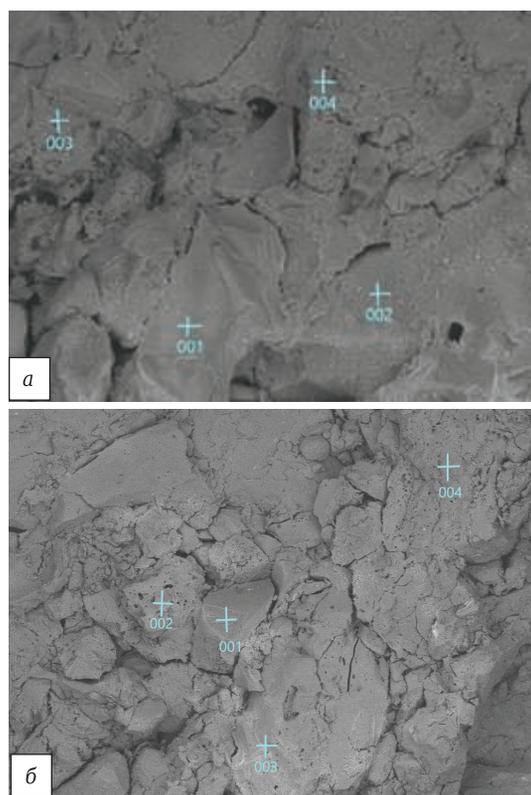


Рис. 2. Микроструктура образца рабочей зоны огнеупора после службы в шахте (а) и в горне (б) вагранки с точками химического анализа.  $\times 190$ . Отраженные электроны

чая, поэтому часть зерен находится на стадии перерождения и растворения в стеклофазе; последняя содержит включения с высоким коэффициентом отражения (металл либо низшие оксиды металла). На поверхности зерен и стеклофазы наблюдаются тонкодисперсные частицы сажистого углерода. Поры имеют неправильную форму и частично (до 50 %) заполнены стеклофазой.

Наименее измененная зона шамотного огнеупора после службы в горне и шахте более плотная, окрашена в темно-серый цвет вследствие проникновения сажистого углерода. Структура огнеупора не нарушена; наблюдаются отдельные мелкие зерна корунда.

Представленные образцы были отобраны от шамотных изделий, изготовленных по классической технологии многошамотного огнеупора, с повышенным содержанием в глине (связке)  $Al_2O_3$ , который вводили в виде глинозема в смесь совместного помола. Посторонних включений в изделия до службы не обнаружено. В процессе эксплуатации изделия подвергались воздействию высоких температур и их резким перепадам. В шлаке ваграночной плавки и в изделиях после эксплуатации фторсодержащих фаз не обнаружено, щелочесодержащие фазы присутствуют в аномально малом количестве. Это указывает на преимущественное удаление фтористых и щелочных компонентов из углеродного лома алюминиевого производства с печной атмосферой из зон выше футерованного пояса.

Механизм износа огнеупора в шахте и в горне вагранки различается. В шахте на огнеупор воздействует в основном газовая фаза: пары щелочей, возможно, фтористых соединений, восстановительная атмосфера, приводящая к образованию сажистого углерода по всему объему футеровки. На рабочую поверхность воздействуют также активные низшие оксиды металлов и появляющаяся металлическая фаза. Все это приводит к интенсивному химическому износу шамотного огнеупора с образованием большого количества железосодержащей стеклофазы с низкой температурой плавления. С корродиентами в первую очередь взаимодействуют силикаты огнеупора (стеклофаза, кварц); вторичная муллитизация в процессе эксплуатации идет весьма активно, что связано с минерализующим действием фторсодержащих паров печной атмосферы.

В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности при сжатии огнеупора, и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате в футеровке горна огнеупор разрушается сначала механи-

чески, а потом химически, растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. Стеклофаза пропитывается оксидами железа с восстановлением последних в структуре огнеупора под действием печной атмосферы.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Особенность формирования структуры шамотных огнеупоров в шахте и горне вагранки заключается в следующем:

- постоянство содержания муллита в разных зонах шамотных изделий (см. табл. 3) и некоторое повышение его содержания в пропитанной зоне, несмотря на различающиеся условия службы;

- отсутствие щелочных и фторидных фаз в зонах изделий вследствие большого парциального давления газов (паров) в порах и в структуре шамотного огнеупора, а также миграции этих газообразных фаз в рабочее пространство вагранки с последующим удалением их с печными газами;

- дополнительное образование муллита в некоторых зонах, обусловленное его синтезом из глинозема, не прореагировавшего в процессе изготовления шамотных огнеупоров. При этом соединения фтора и фтор играют роль минерализаторов в алюмосиликатной массе шихты при службе огнеупоров.

Таким образом, шамотные огнеупоры после службы в шахте вагранки при выплавке чугуна с шаровидным графитом с использованием в качестве углеродистой составляющей фторсодержащего лома электродов пропитываются как газовой, так и жидкой фазой с последующей перестройкой структуры. В горне изделия, кроме того, насыщаются расплавами чугуна и шлака, под действием которых огнеупор изнашивается не только химически, но и механически.

## **Библиографический список**

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Исагулов, А. З.** Поведение шамотной футеровки при плавке чугуна в коксогововой вагранке с использованием лома анодов электролизного производства. Часть 1 / А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев, Е. А. Сидорина, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2021. — № 9. — С. 3–8.
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с. ■

Получено 28.04.21

© А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев,  
Е. А. Сидорина, К. Г. Земляной, 2021 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. В. Н. Макаров<sup>1</sup>, д. т. н. Г. Г. Кожушко<sup>2</sup>,  
к. т. н. Н. В. Макаров<sup>1</sup>, к. т. н. А. В. Угольников<sup>1</sup>

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

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

УДК 697.343:662.998]:66.047.75

## ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ АКТИВНОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ГОРЯЧИХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

Рассмотрены температурные режимы стенок трубопроводного пневмотранспорта для перемещения горячих сыпучих материалов и цилиндрических аппаратов в виде трубчатых вращающихся обжиговых печей. Особенность предложенной активной теплозащиты стенок трубопроводного пневмотранспорта и цилиндрических аппаратов заключается в том, что охлаждающий агент движется по винтовой линии вокруг их поверхностей за счет термовихревого эффекта «торнадо». Построена математическая модель снижения температуры текучей среды и стенок цилиндрического аппарата.

**Ключевые слова:** стенка трубопроводного транспорта, цилиндрические аппараты, горячий сыпучий материал, охлаждающий агент.

Технологические материалы (глинозем, клинкер, агломерат, окатыши, шлак, огарок, спек и др.) имеют высокую начальную температуру (до 1000 °С и выше) [1, 2]. Температура перемещения взрыво- и пожароопасных горячих сыпучих материалов (кальцинированная сода) по трубопроводу в АО «БСК» (Башкортостан) и на Березниковском содовом заводе достигает 160 °С; до такой же температуры прогреваются и стенки трубопровода. На предприятии «ИнКом Энергоцветмет» горячие сыпучие материалы (глинозем) перемещаются с температурой 400 °С; на Нижнетагильском металлургическом комбинате колошниковая пыль из пылеуловителя поступает в летки домны с температурой 170–250 °С; в обжиговом отделении завода по производству легкого заполнителя Норильского ГМК от холодильника обжигового агрегата до бункеров готовой продукции используется вакуумный трубопроводный транспорт азерита с температурой 100 °С; известные вакуумные системы применяются в пневматическом транспорте по трубопроводам разных материалов с температурой до 300 °С.

В зоне сушки вращающейся печи по производству глинозема температура материала не

превышает 200 °С, в зоне кальцинации материал нагревается до 950 °С. В зоне прокаливания материал распределяется в области горящего факела, что создает максимально высокую температуру газов (1400 °С). Это позволяет нагреть шихту до температуры 1250 °С, обеспечивающей переход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В зоне охлаждения готовый глинозем охлаждается до 1000 °С. При нормальной работе печи кальцинации температура покидающих ее газов не выше 300 °С, что служит надежным критерием обеспечения оптимальной температуры материала в зоне прокаливания (~1250 °С).

При кальцинации глинозема наибольшая температура корпуса печи (300–400 °С [3]) достигается в зоне спекания. Для улавливания пыли в обжиговых печах предусматривается система пылеулавливающих устройств. Часть пыли вследствие резкого снижения скорости газового потока оседает в загрузочной головке печи, из которой по транспортеру поступает в пылесборник, расположенный под загрузочной головкой. Следующая стадия очистки происходит в мультициклонах, в которых улавливается 65–70 % пыли, а окончательно газы очищаются в электрофильтрах. Температура глиноземной пыли при ее пневматическом подъеме от электрофильтров до приемного бачка вращающейся обжиговой печи цеха кальцинации БАЗ-СУАЛ составляет 200 °С, после печи кальцинации глинозем охлаждается в барабанном холодильнике до 80–120 °С. Температура избыточного воздуха, выбрасываемого из печи в атмосферу, около 300 °С. (Вращающаяся печь для кальцинации



С. Я. Давыдов  
E-mail: davidovtrans@mail.ru

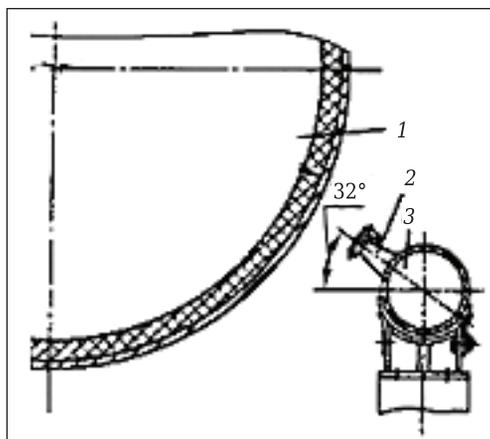
глинозема производительностью по гидроксиду алюминия  $G = 27$  т/ч. <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=788164>).

Для получения клинкера сырьевая смесь обжигается во вращающейся печи с постепенным нагревом до 1400–1450 °С и последующим охлаждением до 800–1100 °С [3]. В зоне подогрева и дегидратации материал нагревается до 500 °С. При 450–500 °С происходит дегидратация глинистых материалов с выделением в газовую фазу водяных паров. Зона декарбонизации является наиболее напряженной в тепловом отношении, так как в ней кроме нагрева материала до 1000 °С происходит реакция разложения карбонатов с выделением в газовую фазу  $CO_2$ . При температуре материала 1280 °С в обжигаемой сырьевой смеси появляется жидкая фаза в результате плавления алюминатов и алюмоферритов кальция в сочетании с оксидом магния и щелочными соединениями. Это приводит к слипанию частиц и окускованию массы — спеканию материала. Температурный интервал этой зоны 1280–1450–1280 °С. В зоне охлаждения выходящий из зоны спекания клинкер охлаждается воздухом, поступающим из охладителя клинкера, до 800–1100 °С в зависимости от его типа.

При обжиге *извести* во вращающихся печах температура для гарантии полной диссоциации карбонатов в крупных кусках поддерживается в пределах 1100–1200 °С.

При обжиге *керамзита* во вращающихся печах материал подогревается от 100 до 875 °С при температуре в печи 850–1100 °С. В зоне вспучивания почти скачкообразно снижается плотность гранул с повышением температуры материала до 1125 °С. В зоне отвердевания температура снижается от 1125 до 1025 °С и, соответственно, снижается температура газов.

Из-за нагрева длина и диаметр цилиндрических корпусов вращающихся печей увеличиваются. При удлинении корпуса меняется положение



**Рис. 1.** Вариант охлаждения корпуса печи: 1 — вращающаяся печь; 2 — патрубок с соплом; 3 — воздушный коллектор

его бандажей относительно опорных роликов. Чтобы бандаж занимали среднее положение на опорных роликах, при монтаже печи они должны быть сдвинуты к концам печи на величину

$$\Delta l = \varphi \Delta T L,$$

где  $\Delta l$  — среднее положение на опорных роликах, м;  $\varphi$  — коэффициент линейного расширения корпуса (для стали  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$  1/град);  $\Delta T$  — средняя разность температур, °С;  $L$  — расстояние от нейтрального сечения до той опоры роликов, для которой определяется сдвиг, м.

Деформация корпуса может быть также и поперечной, например, при остановке печи с раскаленным сыпучим материалом; нижняя часть корпуса прогревается сильнее и удлиняется больше, чем верхняя. Вследствие этого стрела прогиба между опорами может достигать 100–150 мм. В результате остановки печи корпус может даже прогореть. Прогибы корпуса вследствие остановки печи исчезают не всегда и не полностью, так как в результате охлаждения корпуса потоком холодного воздуха, поступающего снаружи, будут появляться остаточные деформации.

Современные цилиндрические вращающиеся печи оснащены специальными установками для постоянного автоматического бесконтактного контроля температуры печи, что обеспечивает нормальный температурный режим корпуса вращающейся печи и увеличение срока службы футеровки. Температура внешней поверхности печи, доступной для прикосновения с рабочих мест обслуживающего персонала, не должна превышать 400 °С при установке печи внутри производственных помещений и 600 °С при установке печи на открытой площадке [4].

Для охлаждения корпуса печи применяют водяное или воздушное (вентиляторами) охлаждение. При водяном охлаждении вдоль корпуса по длине зоны спекания установлены два (с двух сторон печи) перфорированных трубопровода с отверстиями для полива воды на корпус. При этом способе охлаждения можно устранить перегревы корпуса, а следовательно, продлить срок службы футеровки. Для устранения образования накипи на корпусе печи применяют химически очищенную воду.

Для воздушного охлаждения корпусов печей устанавливают передвижные (на тележках под печью) вентиляторы. По длине зоны спекания используют несколько передвижных вентиляторов, которые включают по мере надобности в местах перегрева корпуса. Воздушное охлаждение корпуса печи представляет собой стационарно установленный вдоль печи воздушный коллектор 3 (рис. 1) с соплами 2, снабженными откидными клапанами, перекрывающими выход из них воздуха.

Вышеописанное устройство для охлаждения корпуса печи на участке зоны спекания заблокировано с установкой для контроля тем-

пературы корпуса печи. При превышении допустимой температуры корпуса печи на каком-то участке включают вентиляторы и открывают сопла устройства для охлаждения на этом же участке. Охлаждающий воздух в коллектор нагнетается вентиляторами. Каждый вентилятор обеспечивает воздухом работу сопел, которые включаются в работу на том участке зоны спекания, на котором наблюдается перегрев. Сопла, подающие воздух на бандаж, постоянно открыты. Практический опыт цементной промышленности (<http://shlakoblok.com/block/oxlazhdenie-korpusa-vrashhayushhejsya-pechi/>) показал, что охлаждение корпуса вращающейся печи на участке зоны спекания увеличивает срок службы футеровки в 1,5–2 раза. В большинстве печей с водяным охлаждением корпуса для футеровки зоны спекания вместо дорогостоящих огнеупоров можно использовать огнеупорный шамот. Водяное охлаждение не вызывает дополнительных потерь тепла через корпус печи на участке зоны спекания. Наоборот, изменение количества охлаждающей воды дает возможность регулировать толщину обмазки на футеровке печи. Применяемый на практике способ охлаждения корпуса печи в зоне спекания показан на рис. 2.

Охлаждающее устройство состоит из орошающих трубопроводов. В дополнение к ним предусмотрены разбрызгивающие трубопроводы. После ввода печи в нормальный режим эксплуатации охлаждение корпуса проводят путем ступенчатого включения распылителей для устранения резкого охлаждения. Затем включают орошение, а разбрызгивание при необходимости отключают. Для охлаждения корпуса печи применяют также охватывающий печь экран из труб, через который прокачивается вода; вода при этом нагревается и используется для бытовых целей.

Авторами настоящей статьи предлагается разработка, которая относится к высокотемпературной теплозащите трубопроводов горячих сыпучих материалов и цилиндрических аппаратов и может быть использована в огнеупорной отрасли, в машиностроении, железнодорожном транспорте, а также в промышленности строительных материалов для изготовления оборудования преимущественно цилиндрического сечения, баков, котлов, воздухопроводов любой конфигурации.

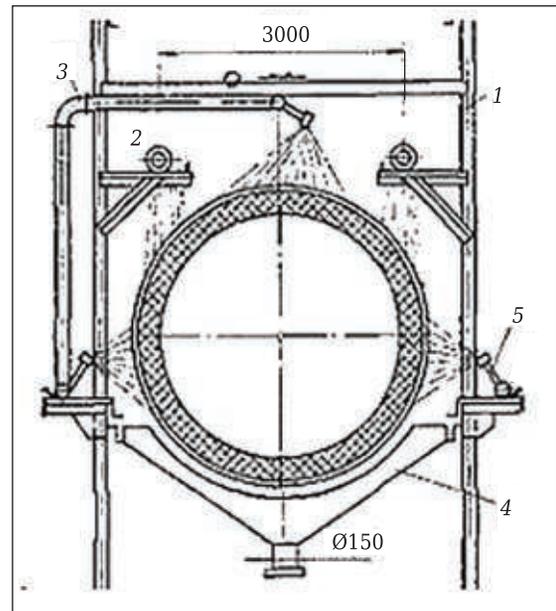
Задачи разработки:

- использование теплозащиты на работающем высокотемпературном трубопроводе разного диаметра вплоть до вращающихся цилиндрических обжиговых печей металлургии и стройиндустрии;

- увеличение эффективности теплозащиты;

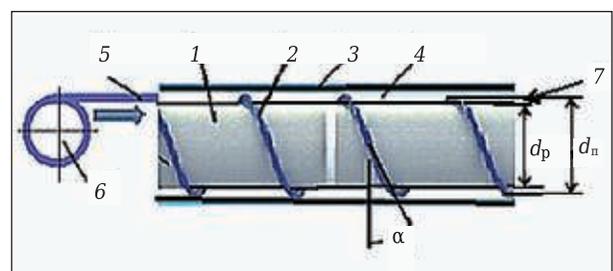
- утилизация нагретого сжатого агента для нужд предприятия.

На рис. 3 схематично показано устройство теплозащиты стенок высокотемпературных



**Рис. 2.** Водяное охлаждение корпуса вращающейся печи в зоне спекания: 1 — несущая рама; 2 — трубопроводы для разбрызгивания; 3 — трубопроводы для орошения; 4 — водосборник; 5 — разбрызгивающие сопла

трубопроводов и цилиндрических аппаратов. Устройство теплозащиты стенки высокотемпературного цилиндрического аппарата содержит поверхность (стенку) 1, нуждающуюся в теплоизоляции [5–7]. Теплозащита высокотемпературного цилиндрического аппарата выполнена в виде свернутой по винтовой линии трубы 2, которая заполнена охлаждающим агентом, например воздухом или жидкостью. Поверх свернутой по винтовой линии трубы 2 смонтировано цилиндрическое покрытие (кожух) 3. Для создания винтового движения охлаждающего агента вокруг высокотемпературного цилиндрического аппарата выполнен винтообразный зазор 4 между его стенкой 1 и кожухом 3, кото-



**Рис. 3.** Устройство теплозащиты стенки высокотемпературного цилиндрического аппарата: 1 — стенка; 2 — винтовая труба; 3 — кожух; 4 — зазор винтообразный; 5 — патрубок; 6 — источник сжатого агента; 7 — зазор между наружной поверхностью винтовой трубы 2 и кожухом 3;  $\alpha$  — угол подъема винтовой трубы 2;  $d_n$  — диаметр винтовой трубы;  $d_p$  — диаметр цилиндрического аппарата

рый соединен патрубком 5 с источником 6 сжатого охлаждающего агента. Труба 2 намотана по винту на стенку 1 цилиндрического аппарата с определенным шагом. Винтовое пространство (зазор) 4 между поверхностью 1 цилиндрического аппарата и кожухом 3 заполнено подвижным охлаждающим агентом. Пневмо- или гидронасос 6, предназначенный для подачи охлаждающего агента в винтообразный зазор 4, создает винтовое движение этого агента вокруг стенки горячего цилиндрического аппарата.

Намотанная с достаточным шагом винтовая труба 2 позволяет наружным диаметром создавать необходимый зазор между наружной поверхностью цилиндрического аппарата и кожухом 3. Кожух 3, опираясь на наружную поверхность винтовой трубы 2, создает необходимый винтообразный зазор 4, в который подается подвижной охлаждающий агент. Охлаждающий агент движется под напором от пневмо- или гидронасоса по винтообразному зазору 4. В результате создается движение охлаждающего агента по винту в винтовом зазоре 4 вокруг стенки 1 цилиндрического аппарата и между витками винтовой трубы 2. В случае теплозащиты вращающегося цилиндра вокруг оси необходимо создать зазор 7 между наружной поверхностью винтовой трубы 2 и кожухом 3.

Особенность предложенной конструкции охлаждения стенки цилиндрического аппарата 1 заключается в том, что охлаждающий агент движется по винтовой линии в осесимметричном зазоре, образованном поверхностями цилиндрического аппарата 1, кожуха 3 и винтовой трубы 2. Процесс охлаждения стенки высокотемпературного цилиндрического аппарата с использованием охлаждающего агента предложенного устройства теплозащиты относится к математической модели внешней задачи теплообмена.

Движение охлаждающего агента по винтовой линии в соответствии с уравнениями Бернулли и Клапейрона снижает температуру стенки цилиндрического аппарата в зависимости от величины циркуляции, т. е. угла наклона винта трубы [8, 9]. Для рассмотрения внешней задачи теплообмена при турбулентном движении охлаждающего агента критериальное уравнение подобия конвективной теплоотдачи (процесс переноса теплоты между поверхностью твердого тела и жидкой средой или газом, при котором перенос теплоты осуществляется путем теплопроводности и конвекции) имеет вид [8] (<http://thermalinfo.ru/eto-interesno/kriterialnyeuravneniya-teploobmena-raschet-teplootdachi-v-trubah-i-kanalah>):

$$Nu_{cp} = 0,021\gamma Re_{cp}^{0,8} Pr^{0,43} \left( \frac{Pr_p}{Pr_0} \right)^{0,25}, \quad (1)$$

где  $Nu_{cp}$  — критерий Нуссельта (теплообмена) представляет собой критерий, характеризую-

щий интенсивность теплообмена на границе стенки цилиндрического аппарата и охлаждающего агента,  $Nu_{cp} = \frac{\beta d_p}{\lambda}$ ;  $\beta$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $d_p$  — диаметр цилиндрического аппарата (см. рис. 3), м;  $\lambda$  — теплопроводность охлаждающего агента, Вт/(м·К);  $\gamma$  — коэффициент, учитывающий влияние центробежных сил при движении охлаждающего агента по винтовой линии;  $Re_{cp}$  — критерий Рейнольдса, определяющий соотношение сил инерции и вязкости в потоке охлаждающего агента [10],

$$Re_{cp} = \frac{\sqrt{W_p^2 + 0,25\omega^2 d_{co}^2}}{\nu}; W_p — \text{скорость движения}$$

охлаждающего агента, м/с;  $d_{co}$  — средний диаметр вращательного движения охлаждающего агента, м;  $\omega$  — угловая скорость охлаждающего агента, с<sup>-1</sup>;  $\nu$  — кинематическая вязкость охлаждающего агента, м<sup>2</sup>/с;  $Pr_p$  — критерий Прандтля, определяющий физические свойства охлаждающего агента,  $Pr_p = \nu/a$ ;  $a$  — температуропроводность, м<sup>2</sup>/с,  $a = \lambda/c\rho$ ;  $c$  — теплоемкость охлаждающего агента, Дж/(кг·К);  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>.

С учетом физики процесса охлаждения среднюю температуру  $\Delta t_{cp}$  охлаждающего агента, К, представим в виде

$$\Delta t_{cp} = \gamma(t_{ct} - \Delta t),$$

где  $\gamma$  — коэффициент, учитывающий влияние центробежных сил при движении охлаждающего агента по винтовой линии,  $\gamma = 1 + 1,77 \frac{d_p}{d_{co}}$ ;  $t_{ct}$  — температура стенки цилиндрического аппарата, К;  $\Delta t$  — средний логарифмический температурный напор между стенкой и охлаждающим агентом, К.

Повышение эффективности теплоотдачи за счет термовихревого движения охлаждающего агента вокруг наружной стенки цилиндрического аппарата обусловлено снижением статического давления и, как результат, его ростом удельного теплового потока за счет роста температурного напора.

Изменение температуры охлаждающего агента определяем с учетом уравнений Бернулли и Клапейрона и теорем Стокса и Гельмгольца [8–11].

Циркуляцию охлаждающего агента  $\Pi$ , м<sup>2</sup>/с, представим в виде

$$\Pi = \frac{\pi}{tg\alpha} d_{co} W_{co}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — угол подъема винтовой линии трубы, рад;  $W_{co}$  — средняя скорость движения охлаждающего агента, м/с.

Уравнение падения статического давления охлаждающего агента  $\Delta P$ , кг/(м<sup>2</sup>·с<sup>2</sup>), в соответствии с теоремой Гельмгольца и формулами (1) и (2) получим в виде

$$\Delta\Pi = \frac{mW_{co}}{\operatorname{tg}^2\alpha}, \quad (3)$$

где  $m$  — массовый удельный расход охлаждающего агента,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ .

Снижение температуры охлаждающего агента  $\Delta t_{ow}$ , К, в соответствии с уравнением Клапейрона получим в виде

$$\Delta t_{ow} = \frac{W_{co}^2}{2R\operatorname{tg}^2\alpha}, \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\text{м}^2/(\text{с}^2 \cdot \text{К})$ .

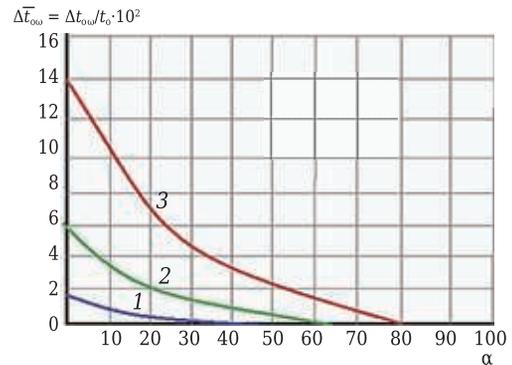
Таким образом, термоаэродинамический эффект теплоотдачи от вращения охлаждающего агента по винтовой линии увеличивается с ростом его окружной скорости, т. е. с уменьшением угла  $\alpha$ .

Для подтверждения достоверности роста температурного напора за счет термовихревого эффекта при движении охлаждающего агента были проведены эксперименты, результаты которых показаны на рис. 4. Верификация подтвердила достаточную сходимость теории и эксперимента. Уменьшение  $\alpha$  от 80 до 15° позволяет снизить температуру стенки цилиндрического аппарата за счет термовихревого эффекта «торнадо» на 14 %.

Таким образом, разработана активная теплозащита трубопроводов горячих сыпучих материалов и цилиндрических аппаратов, содержащая свернутую по винтовой линии трубу,

#### Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
2. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование пневматического транспорта, вчера, сегодня, завтра: теория, расчет, исследования, производство / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин. — М. : Изд. фонд «Кадровый резерв», 2016. — 472 с.
3. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. — 352 с.
4. Общие требования к тепловым агрегатам ([https://studbooks.net/2505965/tovarovedenie/obschie\\_trebovaniya\\_teplovym\\_agregatam](https://studbooks.net/2505965/tovarovedenie/obschie_trebovaniya_teplovym_agregatam)).
5. **Пат. 204896 Российская Федерация.** Устройство теплоизоляции высокотемпературных трубопроводов / Давыдов С. Я., Угольников А. В., Макаров В. Н., Макаров Н. В. ; заявитель Угольников А. В. — № 2021102406 ; заявл. 02.02.2021 ; опубл. 17.06.2021, Бюл. № 17.
6. **Пат. 206963 Российская Федерация.** Устройство для теплоизоляционного покрытия трубопроводов / Кожушко Г. Г., Давыдов С. Я., Евсеев Н. А. ; заявитель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет». — № 2021108138 ; заявл. 26.03.2021 ; опубл. 04.10.2021, Бюл. № 28.



**Рис. 4.** Зависимость изменения относительной температуры  $\Delta \bar{t}_{ow}$  охлаждающего агента за счет термовихревого эффекта от угла  $\alpha$  наклона винтовой линии трубы: цифры на кривых — средняя скорость движения охлаждающего агента (указана на кривых, м/с);  $\Delta t_{ow}$  — снижение температуры охлаждающего агента, К;  $t_0$  — температура охлаждающего агента, К

заполненную охлаждающим агентом. Теплозащита позволяет увеличить эффективность теплоизоляции и обеспечить утилизацию нагретого сжатого охлаждающего агента для нужд предприятия. Повышение эффективности теплоотдачи за счет термовихревого движения охлаждающего агента вокруг наружной стенки цилиндрического аппарата обусловлено снижением статического давления охлаждающего агента и ростом удельного теплового потока за счет снижения температурного напора.

7. **Давыдов С. Я.** Активный контроль состояния защиты теплоизоляции трубопроводов / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2021. — № 9. — С. 9–12.
8. **Лойцанский, Л. Г.** Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцанский. — М. : Наука, 2003. — 736 с.
9. **Косарев, Н. П.** Критерии подобия гидровихревой локализации взрывов на горных предприятиях / Н. П. Косарев, Н. В. Макаров, В. Н. Макаров [и др.] // Изв. УГГУ. — 2019. — Вып. 3/55. — С. 124–132.
10. **Nosyrev, M. B.** Mathematical model of hydrovortex coagulation / M. B. Nosyrev, N. V. Makarov, V. N. Makarov, A. V. Ugolnikov // Mathematical Analysis With Applications — In Honor of the 90th Birthday of Constantin Corduneanu. — P. 366–374.
11. **Макаров, В. Н.** Математическое моделирование вихревого гидробеспыливателя на горнообогатительных предприятиях / В. Н. Макаров, Н. В. Макаров, Н. С. Плотников, В. В. Потапов // Горный информационно-аналитический бюллетень МГТУ. — 2018. — № 4. — С. 197–203. ■

Получено 24.01.21  
© С. Я. Давыдов, В. Н. Макаров,  
Г. Г. Кожушко, Н. В. Макаров,  
А. В. Угольников, 2021 г.

К. т. н. **В. И. Матюхин**<sup>1</sup> (✉), **С. Н. Фокин**<sup>2</sup>, к. т. н. **А. В. Матюхина**<sup>1</sup>,  
**Н. В. Ямшанова**<sup>1</sup>, к. т. н. **Е. В. Киселев**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Гражданпроект», г. Первоуральск Свердловской обл.,  
Россия

УДК 66.041.55:[621.74.04:666.193.03

## ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕВОДА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОХОДНЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ КАМНЕЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ГАЗОВОЕ ОТОПЛЕНИЕ

Окончательное формирование качественных показателей камнелитых образцов происходит на стадии термообработки в нагревательных печах, состоящих из двух туннельных печей: сушильно-прокалочной для подготовки литейного оборудования к заливке жидким расплавом и кристаллизационно-отпускной для снятия внутренних напряжений в структуре отливок. Для перевода электрической сушильно-прокалочной печи на газовое отопление необходимо установить: шесть скоростных горелочных устройств типа Вихрь 25 СВ-5, входной и выходной тамбуры, отбор газов из печи, рекуператор для подогрева воздуха на горение и систему воздухопроводов. В зоне кристаллизации необходимо снизить высоту свода до 100 мм от залитых изделий с равномерным размещением электрических нагревателей по всей длине зоны, а на внешнюю поверхность зоны кристаллизации установить дополнительную теплоизоляцию из волокнистых плиточных материалов толщиной не менее 50 мм. В зоне отжига предусматривается подача холодного воздуха от отдельного вентилятора с расходом до 1400 м<sup>3</sup>/ч при давлении не менее 421,49 Па через поперечный коллектор и восемь распределенных фурм с отсечными шиберами. Такое изменение конструкции комплекса туннельных печей при сохранении качества получаемой продукции сопровождается более эффективным использованием тепла с возможностью повышения теплового КПД в 3,28 раза, увеличением общих энергозатрат на 22,58 % и образованием дополнительного объема сбрасываемых газов не более 4000 м<sup>3</sup>/ч с температурой не выше 150 °С.

**Ключевые слова:** камнелитые изделия, сушильно-прокалочная и кристаллизационно-отпускная туннельные печи, комбинированное отопление, тепловой КПД, энергозатраты.

Одним их наиболее эффективных способов экономии металла при работе технологического оборудования для транспортировки дисперсных материалов в условиях интенсивного абразивного износа, а также высоких температур и давлений является расширенное применение каменного литья [1]. Значительные запасы сырья в сочетании с относительно низкими экономическими затратами для его производства позволяют существенно повысить экономическую эффективность большинства высокоэнергетических предприятий.

Двухстадийное производство камнелитых изделий [2] предусматривает первоначальное получение минерального расплава в высокотемпературных плавильных печах и заливку его в форму. Окончательное формирование качественных по-

казателей литых образцов достигается на стадии термообработки в нагревательных печах камерного или проходного типа при снятии внутренних напряжений в их структуре [3]. От эффективности работы этих агрегатов в значительной степени зависит экономика всего технологического процесса. Наиболее часто для реализации технологии термообработки камнелитых изделий используется электрическая энергия.

На Первоуральском заводе ремонта горного оборудования — единственном предприятии России, где производят камнелитые изделия установлен блок туннельных агрегатов для термообработки камнелитых плиток. Блок включает сушильно-прокалочную и кристаллизационно-отжиговую печи. Обе печи объединены по технологическому принципу, согласно которому исходные тележки с песчаной подушкой и размещенными на них металлическими поддонами с земляными формами проходят первоначально через сушильно-прокалочную печь для удаления избыточной физической влаги и тепловой подготовки форм к заливке в них минерального расплава. Печь имеет общую длину 14 м, ширину прохода 1250 мм, общую высоту прохода



В. И. Матюхин

E-mail: matyhin53@mail.ru

1600 мм. Основанием для высокотемпературной части печи служит металлический тележечный конвейер, на поверхности которого устанавливаются открытые земляные формы. Тележки в рабочем пространстве размещаются встык друг к другу и перемещаются с помощью механического толкателя, привод которого находится на выходе из печи. Общая мощность электрической части печи 280 кВт, максимальная температура термообработки садки 600 °С, длительность сушки и прокаливания 2,5 ч. Далее тележки и формы, подготовленные к заливке минерального расплава, с помощью манипулятора поступают в кристаллизационно-отжиговую туннельную печь, в которой минеральный расплав с температурой около 1400 °С заливается в формы. Дальнейшая термообработка залитых образцов совместно с тележками, поддонами и земляными формами осуществляется в двух технологических зонах, разделенных сводовым шибером: в зоне кристаллизации длиной 5 м и в зоне отжига длиной 27 м.

Максимальная температура кристаллизатора, обеспечивающая формирование мелкодисперсной структуры камнелитых изделий, ограничивается 820–850 °С и поддерживается электрическими нагревателями, расположенными на боковой поверхности рабочего пространства рекристаллизационной зоны. Общая мощность нагревателей составляет 160 кВт. После завершения кристаллизации (1,25 ч) нагретые тележки с залитыми формами перемещаются в зону отжига. Температура в рабочем пространстве зоны отжига поддерживается за счет организованного отбора теплоты потоком холодного воздуха при естественной конвекции с окружающей средой и изменяется в пределах от 650 до 100 °С. Общая продолжительность термообработки изделий в печи составляет 8 ч с обеспечением общей производительности по каменному литью 2500 кг/ч.

Электрический обогрев комплекса туннельных печей характеризуется нерациональным распределением подведенной к технологическим агрегатам тепловой энергии. Результаты

исследования теплового баланса этого комплекса оборудования показали (табл. 1), что основной статьей прихода тепла сушильно-прокалочной печи является электрическая энергия, доля которой в общем приходе тепла достигает 280 кВт. Вместе с ней дополнительное тепло поступает с обратными тележками (39,44 кВт). Значительная длина теплового агрегата и существенная продолжительность термообработки комплекта литейного оборудования перед заливкой минерального расплава создают глубокий подогрев транспортных тележек до 200 °С, металлических поддонов до 475 °С, земляных форм до 577 °С. Ограниченные тепловые потери в окружающую среду от футеровки печи обеспечивают высокий тепловой КПД этого агрегата (не менее 55 %).

Разогретые тележки, поддоны и земляные формы с помощью манипулятора перемещаются в рабочее пространство кристаллизационно-отжиговой печи, обеспечивая приход 153,45 кВт тепла, а заливка минерального расплава формирует дополнительный источник тепла в количестве 119,1 кВт.

Для создания заданных температурных условий термообработки литейного оборудования и изделий в зону кристаллизации подается также дополнительное тепло в количестве до 160 кВт от электрических нагревателей, расположенных на внутренней поверхности печи. Значительный общий запас тепла, поступающего в зону, и требование технологии к формированию мелкокристаллической структуры камнелитых изделий обеспечиваются тепловой выдержкой комплекта тележек, поддонов, земляных форм и изделий со значительной потерей тепла в окружающую среду (до 190,36 кВт) в течение 1,25 ч. Остальная часть тепла с изделиями и вспомогательным оборудованием поступает в зону отжига.

Тепловая работа комплекта туннельных печей, отапливаемых только электричеством, характеризуется значительным приходом тепла (280 + 160 = 440 кВт), физическим теплом минерального расплава (119,1 кВт) и физическим теплом тележек, поддонов и форм (39,44 кВт).

Таблица 1. Сводный тепловой баланс электрического печного комплекса для подготовки и отжига камнелитых изделий

Приход тепла			Расход тепла		
Статья	кВт	%	Статья	кВт	%
1. Электрическая энергия для отопления:			1. Физическое тепло тележек, поддонов и изделий	84,42	14,10
сушильно-прокалочной печи	280	46,78	2. Физическое тепло горячего воздуха	145,21	24,26
зоны кристаллизации	160	26,73	3. Затраты тепла на испарение влаги из формы	84,20	14,07
Сумма	440	73,51	4. Потери тепла в окружающую среду:		
2. Физическое тепло расплава	119,1	19,90	через боковые стенки	232,67	38,87
3. Физическое тепло тележек, поддонов и форм	39,44	6,59	через торцевые заслонки	52,04	8,70
			Сумма	284,71	47,57
Итого приход тепла	598,54	100,0	Итого расход тепла	598,54	100,0

При наличии существенных источников тепловых потерь в окружающую среду через боковые стенки, через торцевые заслонки и с оборудованием ( $232,67 + 52,04 + 84,42 = 369,13$  кВт, или 61,64 %) в нем присутствует ряд неорганизованных источников тепла в виде горячего воздуха ( $145,21$  кВт, или 24,26 %), который также теряется в окружающую среду. Часть физического тепла возвратного оборудования ( $39,44$  кВт) возвращается на вход сушильно-прокалочной печи. Суммарный тепловой КПД комплекта оборудования туннельных печей при отоплении электричеством составляет не более 14,07 %.

Одним из эффективных способов снижения экономических затрат для производства литых изделий и их отжига является перевод системы отопления туннельных печей на природный газ [4]. Экономические расчеты показывают, что при сметной стоимости замены оборудования около 4,5 млн руб. итоговая экономия эксплуатационных затрат составит более 13 млн руб.

Результаты предварительного теплового расчета туннельных печей позволили предложить комбинированный вариант перевода электрических печей на газовое отопление. При этом были предусмотрены следующие возможности:

- создание гибкого управления тепловым режимом сушильно-прокалочной печи с использованием газового отопления при минимизации тепловых потерь с отходящими газами;

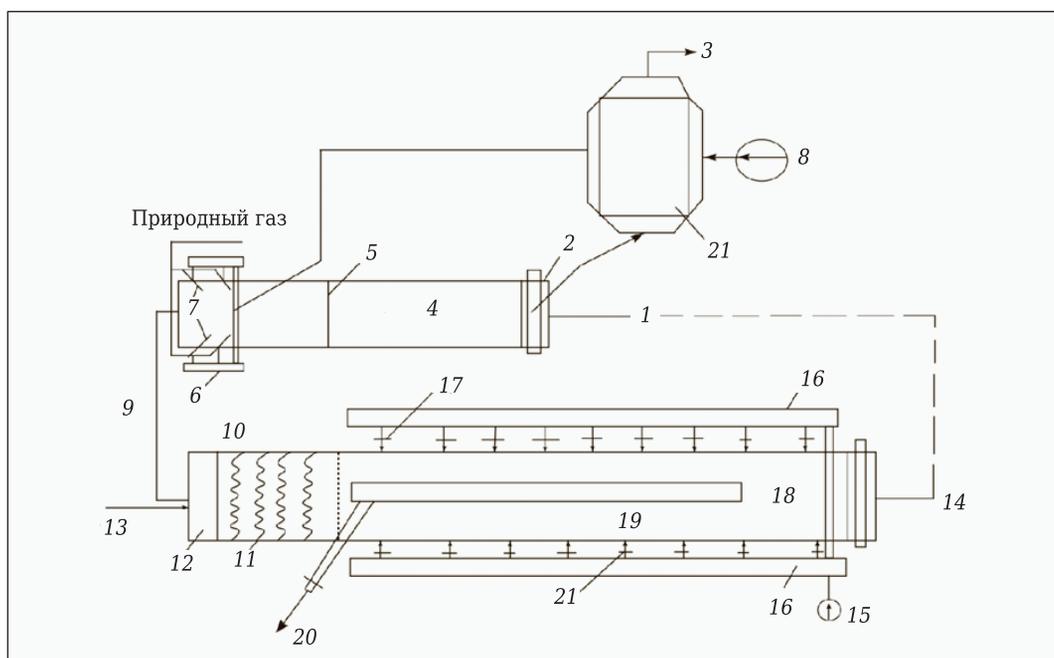
- модернизация электрического отопления зоны кристаллизации печи для повышения эффективности и гибкости управления;

- создание условий для управляемого охлаждения тележек, поддонов, форм и изделий в зоне отжига;

- минимизация тепловых потерь в окружающую среду с поверхностями туннельных печей;

- обеспечение установкой необходимого набора КИП.

Предлагаемая схема организации термообработки камнелитых изделий (см. рисунок) начинается с размещения тележек с поддонами и сырыми земляными формами 1. Тележки поступают на вход сушильно-прокалочной печи 4 через тамбур шириной 400 мм для минимизации выбиваний газов и подсосов холодного воздуха. Навстречу нагреваемым изделиям движется горячий теплоноситель от шести горелочных устройств 7 типа Вихрь 25 СВ-5, установленных на боковой стороне печи в шахматном порядке со стороны выхода нагретых элементов садки. При сжигании в горелках  $40,68$  м<sup>3</sup>/ч природного газа с воздухом, поступающим от вентилятора 8 в количестве  $2010$  м<sup>3</sup>/ч с температурой  $184$  °С через подогреватель рекуператорного типа 21 на распределительные коллекторы 6, формируется тепловой поток газов с температурой около  $650$  °С. Отработанные в сушильно-прокалочной печи газы с избыточной температурой около  $310$  °С собираются в сборном поперечном коллекторе 2 и



**Схема** модернизации туннельных печей: 1 — подача тележек с поддонами и формами; 2 — сборный коллектор газов из сушильно-прокалочной печи; 3 — отсос газов; 4 — сушильно-прокалочная печь; 5 — вертикальный разделительный шибер; 6 — распределительный коллектор воздуха на горение; 7 — горелочные устройства; 8 — подача вентиляторного воздуха; 9 — передача тележек; 10 — рекристаллизационная зона; 11 — электронагреватели; 12 — тамбур; 13 — заливка расплава; 14 — выход охлажденных тележек с поддонами, формами и изделиями; 15 — подача охлаждающего воздуха; 16 — распределительный коллектор воздушного дутья с шиберами; 17 — воздушные фурмы; 18 — сборный коллектор горячего воздуха; 19 — зона отжига; 20 — сброс горячего воздуха; 21 — рекуператор

отводятся через теплообменник рекуператорного типа с площадью теплообменной поверхности около 170 м<sup>2</sup> в атмосферу с температурой около 150 °С при помощи дымососа типа ВЦ4-75-5 в рассеивающую трубу 3.

Нагретые в сушильно-прокалочной печи до 200 °С тележки массой 500 кг с поддонами массой 147,2 кг (~475 °С) и земляными формами массой 160 кг (~577 °С), обладая физическим теплом 153,45 кВт, поступают через передаточный конвейер 9 и заливочный тамбур 12 в рекристаллизационную зону 10 кристаллизационно-отжиговой печи. Здесь в земляные формы заливается минеральный расплав 13 с температурой около 1400 °С в количестве около 2500 кг/ч с общим приходом тепла 119,1 кВт. Заданная температура 850–900 °С поддерживается в этой зоне с помощью электрических нагревателей 11 тепловой мощностью 160 кВт. Для создания наиболее благоприятных условий теплопередачи [4] нагреватели располагаются параллельно поверхности камнелитых изделий на расстоянии от них не менее 100 мм. После частичной рекристаллизации расплава тележки с изделиями поступают в зону отжига 19. Для регламентированного охлаждения изделий в рабочем пространстве зоны подается холодный воздух от вентилятора 15 в распределительные коллекторы 16 и через фурмы с регулирующими шиберами 17. После охлаждения изделий в противоточном режиме горячий воздух собирается через сводовые патрубки в сборный коллектор 18, из которого поступает на утилизацию 20. Охлажденные тележки с поддонами, земляными формами и изделиями поступают из печи для доохлаждения и разборки. Для улучшения процесса теплопередачи излучением от электрических нагревателей к формам и изделиям по результатам расчета лучистого теплообмена было установлено минимальное расстояние между ними 100 мм.

В зоне кристаллизации образуется несколько источников вторичных тепловых ресурсов: физическое тепло тележек, форм, прокладок и камнелитых изделий (232,67 кВт), утилизацию которых можно осуществить только через стадии отжига изделий и охлаждения транспортируемых материалов (190,36 кВт), и тепловые потери теплопроводностью через торцевые заслонки (52,04 кВт).

На выходе из зоны отжига элементы садки будут иметь повышенный нагрев: тележки со средней температурой 121 °С, формы с температурой 38 °С, изделия с температурой 30 °С, поддоны со средней температурой 33 °С, а также горячий воздух со средней температурой около 300 °С. Отвод горячего воздуха из зоны отжига производится через 8 сводовых отверстий диаметром 150 мм, расположенных равномерно по длине зоны. Каждый отвод имеет регулировочный шибер. Наружная поверхность зоны отжига

должна предусматривать дополнительную теплоизоляцию в виде волокнистой плиты толщиной 50 мм.

Для управления работой зоны отжига необходимо предусмотреть приборы КИП для контроля расхода воздуха на зону или его давления, давления в отсасывающих патрубках, температуры по длине рабочего пространства (через каждые 2 м длины) с выводом показаний на приборы, а также предусмотреть блокировку при отсутствии нагреваемых изделий в печи.

В соответствии с тепловым и гидравлическим расчетами комплекса туннельных печей для термообработки камнелитых изделий при газовом отоплении необходимо произвести следующие изменения:

- в сушильно-прокалочной печи установить шесть горелочных устройств типа Вихрь 25 СВ-5, входной и выходной тамбуры, отбор газов из печи, рекуператор для подогрева воздуха на горение и систему воздухопроводов;

- в зоне кристаллизации снизить высоту свода до 100 мм от залитых изделий с равномерным размещением электрических нагревателей по всей длине зоны. На внешней поверхности зоны установить дополнительную теплоизоляцию из волокнистых плиточных материалов толщиной не менее 50 мм;

- в зоне отжига предусмотреть подачу холодного воздуха от отдельного вентилятора с расходом до 1400 м<sup>3</sup>/ч при давлении не менее 421,49 Па. Подача воздуха осуществляется первоначально в поперечный распределительный коллектор из стальной трубы диаметром не менее 320 мм, а далее в распределительную трубу по длине зоны такого же диаметра с восемью отверстиями диаметром 100 мм. Каждая фурма обеспечивается регулировочным шиберами.

Сводный тепловой баланс комплекса туннельных печей, отапливаемых природным газом, приведен в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что предлагаемый вариант реконструкции комплекса туннельных печей, отапливаемых природным газом, характеризуется более эффективным использованием тепла для технологического процесса, чем при обогреве электричеством. Тепловой КПД при этом повышается от 14,10 % до 8,72 + 11,72 = 20,44 %, т. е. на 44,96 %. Однако реализация такой реконструкции потребует повышения общего расхода тепла от 598,54 до 733,66 кВт, т. е. на 22,58 %, что связано с особенностями организации процесса сжигания газообразного топлива. При этом реконструкция туннельных печей и совершенствование процесса термообработки садового оборудования и камнелитых изделий обеспечивают уменьшение величины их остаточного нагрева от 84,42 до 63,96 кВт, т. е. на 24,24 %, и повышение остаточного теплосодержания литейного оборудования в сушильно-прокалочной печи от

Таблица 2. Сводный тепловой баланс печного комплекса туннельных печей, отапливаемых природным газом

Приход тепла			Расход тепла		
Статья	кВт	%	Статья	кВт	%
1. Химическое тепло природного газа для отопления сушильно-прокалочной печи	332,16	48,61	1. Физическое тепло тележек, поддонов и изделий на выходе из зоны отжига	63,96	8,72
2. Тепло нагревателей	192,5	28,17	2. Физическое тепло отходящих газов из сушильно-прокалочной печи	96,46	13,14
3. Физическое тепло расплава	119,10	17,45	3. Физическое тепло горячего воздуха	282,13	38,46
4. Физическое тепло тележек, поддонов и форм	39,44	5,77	4. Затраты тепла на испарение влаги из формы	85,97	11,72
5. Физическое тепло горячего дутья	50,46		5. Потери тепла в окружающую среду:		
Итого приход тепла	733,66	100,0	через боковые стенки	68,56	
			через торцевые заслонки	136,58	
			Сумма	205,14	27,96
			Итого расход тепла	733,66	100,0

84,2 до 85,97 кВт, т. е. на 2,1 %, при сокращении тепловых потерь в окружающую среду от 284,71 до 205,14 кВт, т. е. на 27,95 %. Кроме того, в тепловом балансе в составе тепловых отходов появляется статья организованного отбора воздуха в количестве 145,21 кВт, который может быть использован на теплоэнергетические или технологические нужды. С учетом этого теплового потока суммарный тепловой КПД установки возрастает до  $21,95 + 24,26 = 46,21$  %, т. е. в 3,28 раза. Таким образом, переход электрического отопления комплекса туннельных печей для термообработки камнелитых изделий на комбинированное отопление (природный газ и электричество) при сохранении качества получаемой продукции сопровождается:

- более эффективным использованием тепла с возможностью повышения теплового КПД в 3,28 раза;
- увеличением общих энергозатрат на термообработку 22,58 %;

– образованием дополнительного организованного объема сбрасываемых газов в количестве не более 4000 м<sup>3</sup>/ч с температурой не выше 150 °С.

**Библиографический список**

1. **Лебедева, Г. А.** Каменное литье как рационально-стойкий материал / Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова // Строительные материалы. — 1998. — № 5. — С. 14, 15.
2. **Игнатова, А. М.** Правила управления структурой и свойствами каменного литья / А. М. Игнатова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. — 2010. — Т. 12, № 3. — С. 94–102.
3. **Вагин, В. В.** Каменное литье / В. В. Вагин, Б. И. Пурогов. — М. : ГНТИ МЛ, 1962. — 96 с.
4. **Телегин, А. С.** Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко ; под ред. Ю. Г. Ярошенко. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2002. — 455 с. ■

Получено 17.04.21

© В. И. Матюхин, С. Н. Фокин, А. В. Матюхина, Н. В. Ямшанова, Е. В. Киселев, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**14-я ТИХООКЕАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА (PACRIM) И ЕЖЕГОДНОЕ СОБРАНИЕ ПО СТЕКЛУ И ОПТИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ (GOMD 2021)**

**14<sup>TH</sup> PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY** including  
**Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2021)**



December 12-17, 2021 | Vancouver, BC, Canada | [ceramics.org/pacrim14](http://ceramics.org/pacrim14)

12–17 декабря 2021 г. Ванкувер, Канада [ceramics.org/pacrim14](http://ceramics.org/pacrim14)

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup> (✉), Е. М. Гришпун<sup>2</sup>, А. М. Гороховский<sup>2</sup>,  
П. В. Дякин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.974.2:666.76

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

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

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

### СТОЙКОСТЬ В СЛУЖБЕ КВАРЦЕВЫХ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ ОГНЕУПОРОВ

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

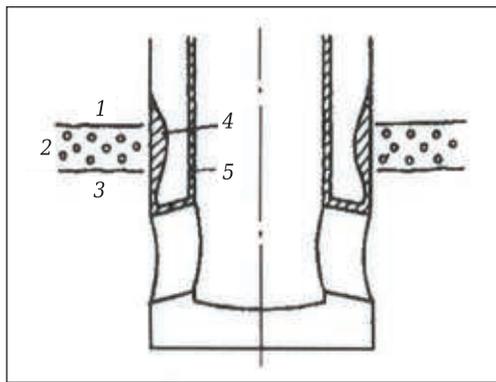
воздействия  $MnO$  в системах  $SiO_2-MnO$  и  $SiO_2-MnO-FeO$  образуются относительно легкоплавкие соединения [1, 13] с температурой плавления в пределах 1250–1370 °С, что существенно ниже температуры стали в промежуточном ковше (1540–1580 °С). Это приводит практически к однозначной зависимости между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

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

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



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



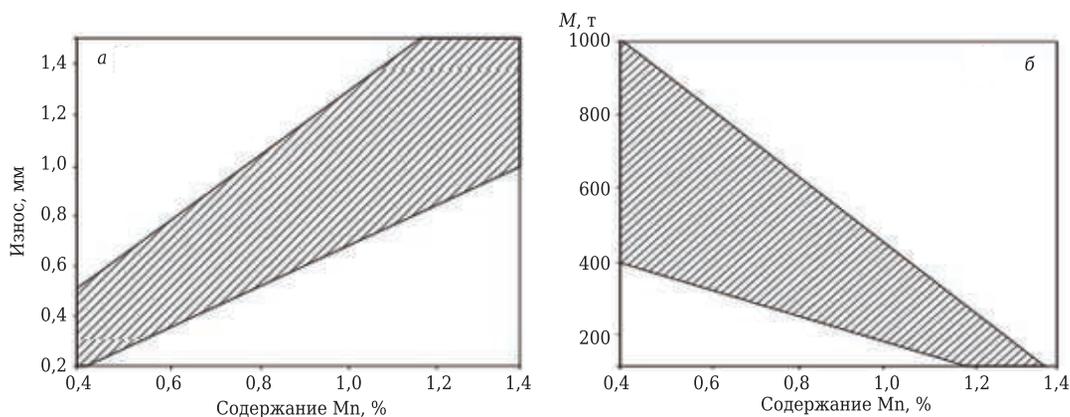
**Рис. 7.** Характер износа кварцевых погружаемых стаканов: 1 — воздух; 2 — шлак; 3 — металл; 4 — наружный износ (шлаковый пояс); 5 — внутренний износ

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

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

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

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



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

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

Это предположение было подтверждено продолжительными промышленными испытаниями [37] улучшенных кварцевых стаканов производства Первоуральского динасового завода при разливке стали с содержанием Mn 0,8–1,0 %. Химический состав шлакообразующей смеси для кристаллизатора, %: CaO 32,1, SiO<sub>2</sub> 29,3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5, MgO 4,0, R<sub>2</sub>O 6,0, Fe 8,0, C 9,6. Расход шлакообразующей смеси на 1 т стали 0,6 кг. Глубина погружения в кристаллизатор кварцевых стаканов 352 мм. При разливке стали на четырехручье МНЛЗ достигнута стойкость кварцевых стаканов 6–8 плавов (500–600 т стали). В ряде случаев остаточная толщина стенки была значительной. Разница между кварцевыми и корундографитовыми стаканами, которые испытывали одновременно, заключалась в характере износа: для корундографитовых характерен значительный наружный износ по шлаковому поясу и незначительный внутри, для кварцевых — наоборот. Кроме того, корундографитовые стаканы при разливке стали, раскисленной Al, часто зарастали. Аналогичные кварцевые огнеупоры весьма эффективны также при разливке цветных металлов [1, 13].

О значительном и пока еще не реализованном ресурсе кварцевых сталеразливочных погружаемых стаканов и защитных труб с керамобетонной структурой свидетельствуют данные их сопоставительных промышленных испытаний с аналогичными корундографитовыми изделиями фирмы «Везувиус» [1, 14, 18, 19]. Испытания кварцевых погружаемых стаканов проводили на НТМК параллельно с обычно применяемыми корундографитовыми стаканами фирмы «Везувиус» [13, 18]. Для повышения термостойкости и снижения теплопроводности конструкция последних корундографитовых стаканов предусматривает наружную волокнистую теплозащитную оболочку, а для повышения шлакоустойчивости — наружное кольцо из ZrO<sub>2</sub>.

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

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

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

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

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

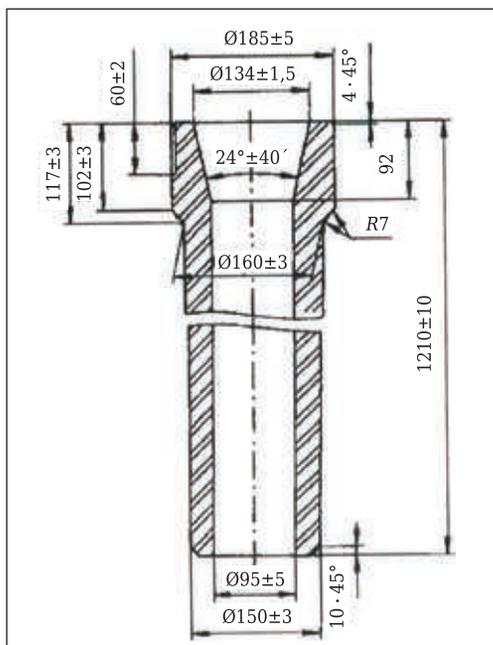
Из приведенных данных по износу кварцевых труб следует, что их остаточная толщина в зоне погружения кварцевых труб в 6 раз превышает аналогичные значения для корундографитовых (12 и 2 мм соответственно). Исходя из этого, следует, что потенциальный ресурс для кварцевых труб составляет около 5 плавков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

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

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



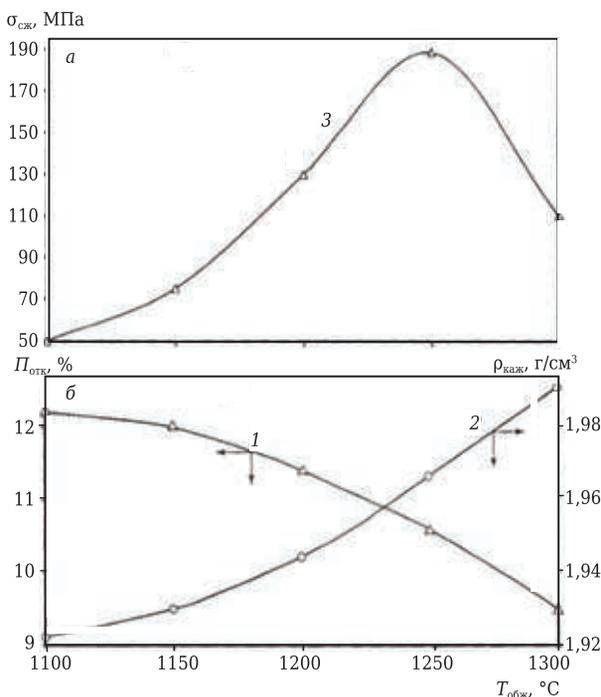
**Рис. 9.** Кварцевая защитная труба в эксплуатации на ММК



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

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

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

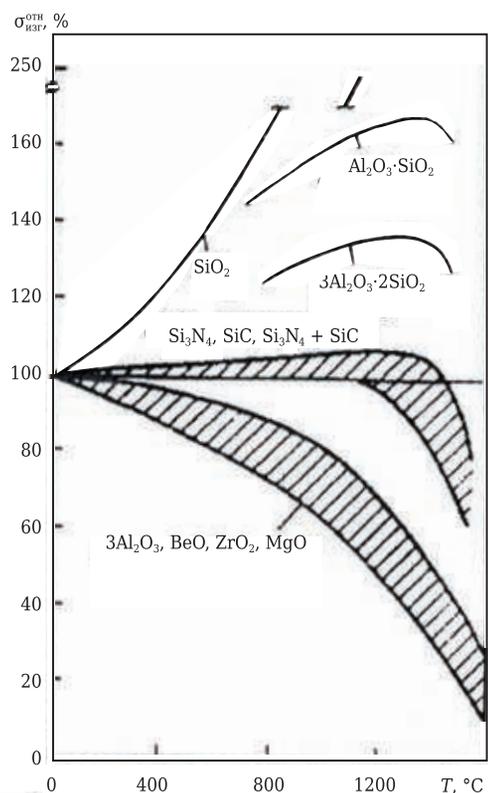


**Рис. 11.** Влияние температуры обжига  $T_{обж}$  на  $P_{отк}$  (1),  $\rho_{каж}$  (2) и  $\sigma_{сж}$  (3) образцов центробежного формования при продолжительности изотермической выдержки 1,5 ч при 1000 и 1150  $^{\circ}\text{C}$  и 0,5 ч при 1200–1300  $^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагрева 300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

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

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

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



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

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

### О ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОБЕТОНОВ

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

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

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

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

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

Получены вяжущие суспензии и образцы керамобетона пористостью 22 % с использованием в качестве исходного материала боя динасовых изделий для кладки стекловаренных печей [46]. Несмотря на значительное содержание CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 %) при общем содержании SiO<sub>2</sub> 93,3 % была получена суспензия с  $C_V = 0,68 \div 0,72$ . Образцы керамобетона с ЖФК динасового заполнителя характеризовались исходной пористостью 18 % и  $\sigma_{сж}$  25 МПа. После обжига при 1400 °С пористость снижалась до 15 %, а  $\sigma_{сж}$  увеличивался до 80 МПа.

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

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

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

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

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

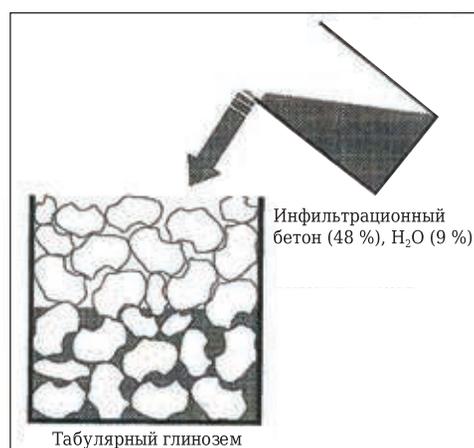


Рис. 13. Принцип, положенный в основу технологии InfilCast

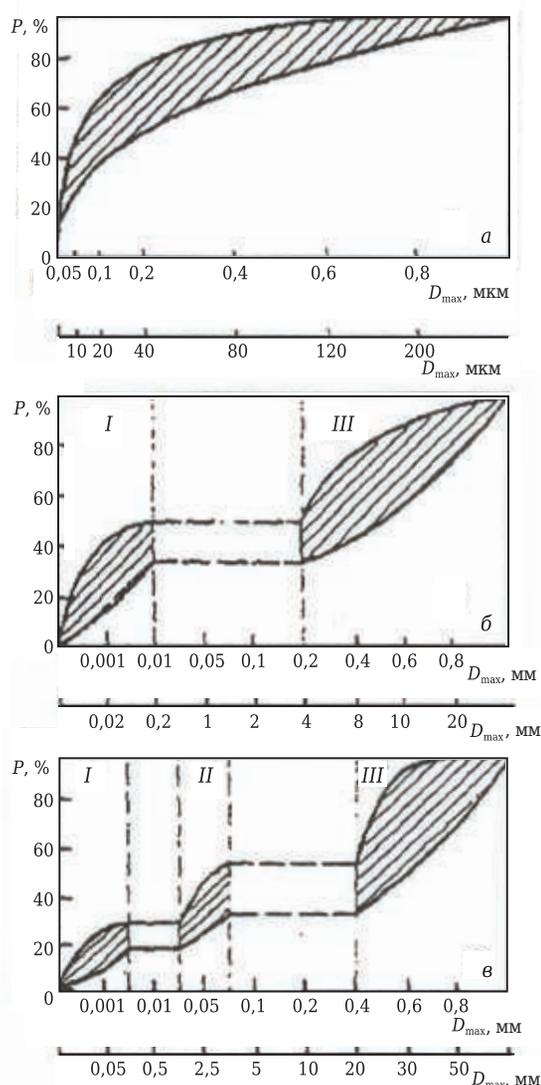


Рис. 14. Оптимальные области относительного и интегрального объемного зернового распределения  $P$  при получении керамобетонов, формируемых методом раздельной укладки (с ЖФК заполнителя): а — вяжущее; б — керамобетон без мелкого заполнителя; в — то же с мелким заполнителем; I — область дисперсности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

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

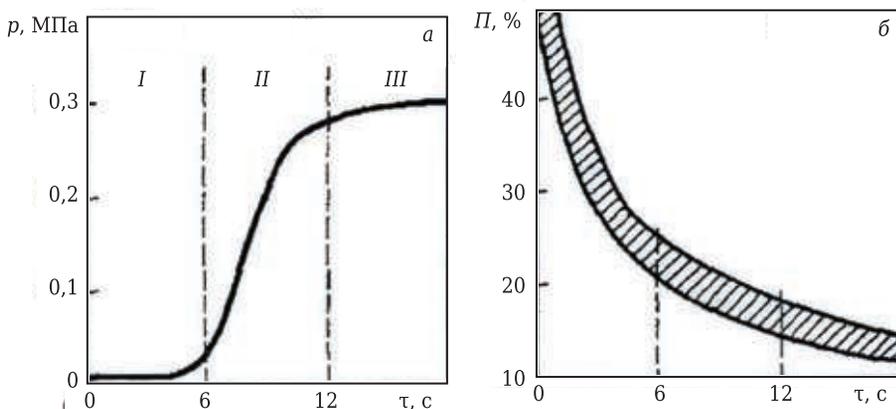
В рассматриваемой технологии важную роль играют плотность и равномерность упаковки ЖФК заполнителя. Установлено [13], что применение предварительного виброуплотнения ЖФК заполнителя ( $d = 7\div 10$  мм) позволило повысить его  $K_{уп}$  от 0,54 до 0,64 и увеличить исходный  $\sigma_{сж}$  кварцевого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

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

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

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

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



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

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

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

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

Влияние температуры термообработки на свойства образцов керамобетона двух составов,

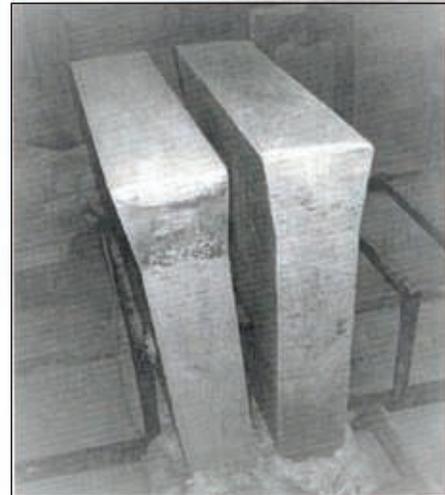


Рис. 16. Шиберы для выпуска стекломассы из стекловаренной печи (литой кварцевый керамобетон)

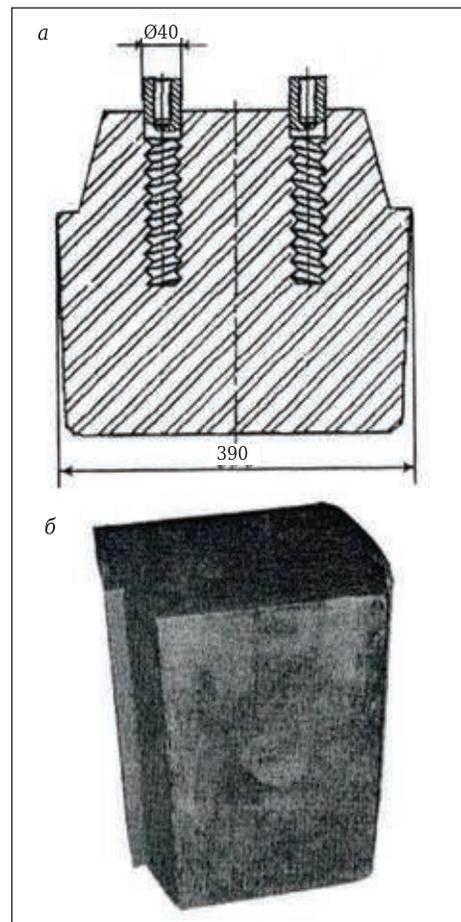


Рис. 17. Чертеж (а) и общий вид (б) одного из типов блоков для футеровки двери коксовой печи

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

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

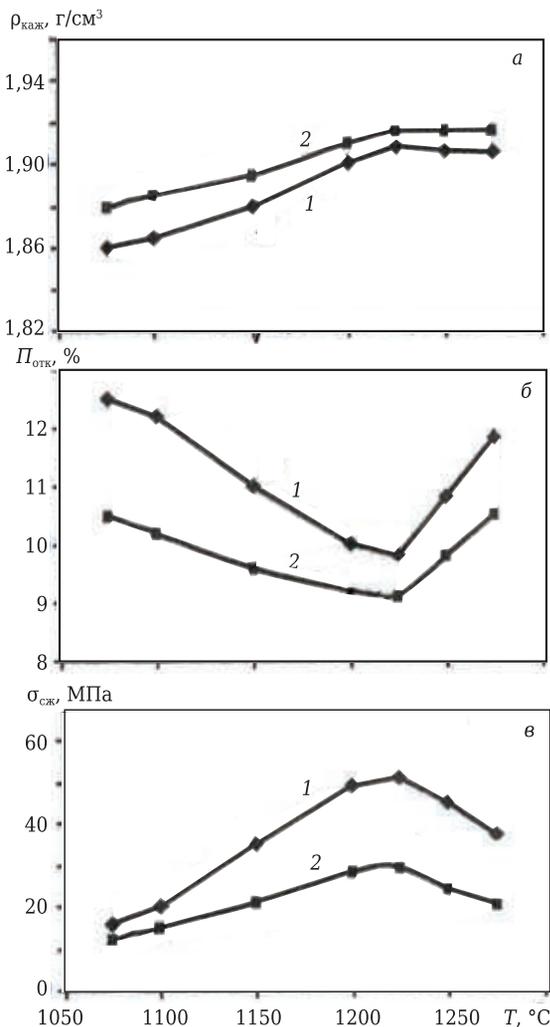


Рис. 18. Влияние температуры спекания T на  $\rho_{\text{каж}}$  (а),  $P_{\text{отк}}$  (б) и  $\sigma_{\text{сж}}$  (в) виброформованного керамобетона с  $D_{\text{max}}$  6 (1) и 10 мм (2)



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

При повышении температуры до 1220 °С отмечается значительное (на 2,5 и 1,5 % для кривых 1 и 2 соответственно) уменьшение  $P_{\text{отк}}$  (см. рис. 18, б). При этом разница в показателях  $P_{\text{отк}}$  и  $\rho_{\text{каж}}$  образцов существенно снижается. Повышение пористости, сопровождающееся соответствующим снижением прочности образцов, обожженных при 1260 °С, обусловлено проявлением эффекта кристобалитизации. Причем этот эффект проявляется не только в материале матричной системы, но и в заполнителе. Этим и объясняется тот факт, что увеличение пористости не сопровождается аналогичным уменьшением плотности, которая по сравнению с плотностью материалов, обожженных при 1220 °С, практически не изменяется (из-за ее увеличения при частичной кристобалитизации истинной плотности от 2,20 до 2,23–2,25 г/см<sup>3</sup>).

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

### ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА — ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМОБЕТОНОВ

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

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

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

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

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

### ОПЫТЫ ПО ЦЕНТРОБЕЖНОМУ ФОРМОВАНИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

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

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

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

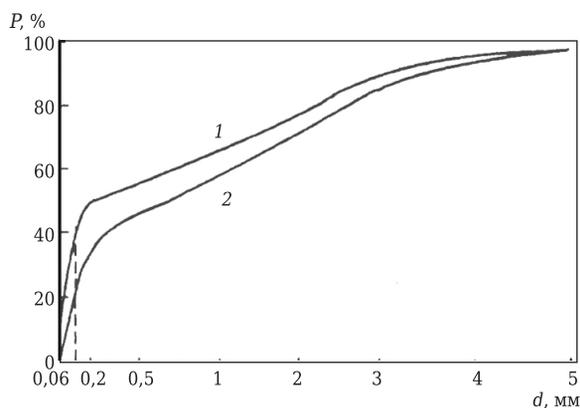
Отработку технологии и изготовление партии погружаемых стаканов по нашему изобретению [60] еще в 90-е годы прошлого века проводили в ОАО «Динур» с использованием ВКВС плавленого муллита собственного производства и боксита [8, с. 116–124]. В качестве заполнителя при этом опробованы муллит, корунд, карбид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

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

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

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

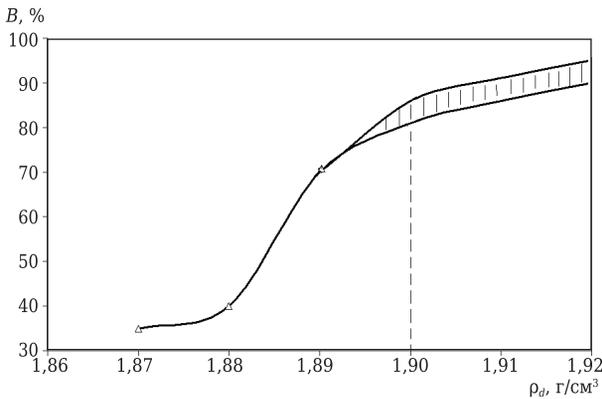
К сожалению, эти работы по разным причинам на заводе не были продолжены. Одна из причин состояла в том, что в тот период (середина 90-х годов) резко увеличилось производство кварцевых огнеупоров и поэтому отсутствовали свободные агрегаты для нового аналогичного производства. Это же касалось и плавильных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



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

## О ВОЗМОЖНОСТЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ОБТЕКАТЕЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

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



**Рис. 21.** Влияние исходной плотности суспензий кварцевого стекла  $\rho_d$  на показатели выхода  $B$  годных заготовок обтекателей, полученных на их основе: в области от 1,87 до 1,89 г/см<sup>3</sup> — по данным [62]; пунктирная область с  $\rho_d = 1,89\div 1,92$  г/см<sup>3</sup> — экстраполированная зависимость выхода годных заготовок

построенного на основе табличных данных [62], следует, что в интервале повышения  $\rho_d$  от 1,87 до 1,89 г/см<sup>3</sup>  $B$  резко возрастает. Как показано заштрихованной областью, ориентировочные показатели  $B$  при использовании исходных суспензий кварцевого стекла плотностью 1,90–1,92 г/см<sup>3</sup>, являющейся обычной в технологии кварцевых огнеупоров, могут быть повышены до 80–90 % [8, 12]. Значительный экономический эффект при изготовлении обтекателей может быть достигнут также за счет замены в качестве исходного материала кварцевого стекла на плавный кварц, получаемый на основе кварцевых песков [11].

**Библиографический список**

42. Огнеупоры для МНЛЗ. Труды конференции ; перевод с нем. — М. : Metallurgia, 1986. — 135 с.

43. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 7. Study of centrifugally molded refractory sintering and cristobalitzation / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol 56, № 5. — P. 476–482.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 16–24.

44. **Пивинский, Ю. Е.** Конструкционная керамика и проблемы ее технологии. В кн. : Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Ю. Е. Пивинский. — Л. : Наука, 1989. — С. 119–125.

45. **Pivinskii, Yu. E.** Ceramic castables: concluding stage in the evolution of flow-cement refractory concretes. Part 1 / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol 41, № 1/2. — P. 3–6.

**Пивинский, Ю. Е.** Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть I / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

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

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

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

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

47. **Пат. 6165926 США.** Castable refractory composition and methods of making refractory bodies / Kriechbaum G. W., Gnauck V. (фирма Alcoa-Chemic) ; опубл. 26.12.2000.

48. **Зачерл, Д.** Новый крупный заполнитель из табularного глинозема для бетонов, обладающих повышенной стойкостью / Д. Зачерл, М. Шнабель, Г. Бюхель [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 73–78.

49. **Kriechbaum, G. W.** New developments of tabular alumina and tabular alumina spinel castables / G. W. Kriechbaum, V. Gnauck, I. O. Lanrich [et al.] // Proceedings 40th International Colloquium on Refractories, Aachen, 1997. — P. 143–150.

50. **Pivinskii, Yu. E.** Cement-free refractory concretes. Part 7. Concrete mix properties and their grain size distribution / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 7. — P. 32–40.

**Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 7. Характеристика бетонных смесей и их зерновое распределение / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 30–40.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Получено 29.08.21

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

Д. т. н. **В. А. Соколов**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**<sup>2</sup>, к. т. н. **С. С. Киров**<sup>1</sup>

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

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

УДК 666.76.046.512+666.22-404].017:620.193.001.5

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАВНОЛИТЫХ ОГНЕУПОРОВ С РАСПЛАВАМИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Приведены результаты исследований взаимодействия плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров с добавками оксидов магния, бора и натрия с расплавами разных типов оптических стекол флинтных, кроновых и фосфатного лазерного. Изучены коррозионная стойкость огнеупоров и их склонность к образованию пороков при контакте со стекломассой. Показано, что корундошпинелидный огнеупор, содержащий 5 % MgO, обладает высокими эксплуатационными характеристиками при контакте с расплавами ряда оптических стекол и может быть рекомендован к промышленной разработке.

**Ключевые слова:** плавнелитой корундошпинелидный огнеупор, бороалюминат, оптическое стекло, флинт, крон, коррозионная стойкость, склонность к пузыреобразованию.

**В** современной технологии варки оптических стекол все большее внимание уделяется непрерывным процессам с применением малогабаритных ванн печей. По данным Лыткаринского завода оптического стекла, выход годных штабиков стекол ВС-92 и ТК16, получаемых в керамических горшках, составляет в среднем 30 %. Переход на производство этих стекол в малогабаритной стекловаренной печи позволит снизить их себестоимость в 2 раза [1]. Наиболее перспективными материалами для малогабаритных печей следует считать плавнелитые огнеупоры. Это объясняется прежде всего их уникальными свойствами — отсутствием пористой структуры и высокой коррозионной стойкостью в агрессивных расплавах.

Широкий диапазон типов и марок оптических стекол, расширение производства в малогабаритных печах определяют растущую потребность в плавнелитых огнеупорах с заданными свойствами. Традиционно отечественные производители оптических стекол широко используют зарубежные плавнелитые огнеупоры типов ER 1681 и ER 1711, а также высокоглиноземистые огнеупоры типа Jargal M (фирма SEPRO, Франция). При этом следует отметить,

что в течение достаточно длительного времени Подольский завод огнеупорных изделий (ПЗОИ) выпускал разработанные Всесоюзным институтом огнеупоров (ВИО) специально для оптического стекловарения бадделеитокорундовые огнеупоры марок БКЧ-33 и БКЧ-41 [2]. Особенность этих огнеупоров — невысокое содержание в них красящих примесей ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$  и др.) в результате использования особо чистых сырьевых материалов. Производство таких огнеупоров прекращено в начале 2000-х годов. Выпускаемый на ПЗОИ в настоящее время для черной металлургии плавнелитой корундовый огнеупор КЭЛ-95 по своим качественным показателям не соответствует требованиям оптической промышленности.

Систематические исследования, проведенные в ГосНИИстекла, МГОУ и МИСиС, позволили разработать ряд новых плавнелитых материалов, представляющих интерес для разных отраслей стекловарения [3].

Цель настоящей работы — определить на базе проведенных исследований наиболее перспективные плавнелитые огнеупоры для варки оптических стекол. Необходимые качественные характеристики оптических стекол должны обеспечиваться в первую очередь, высокой коррозионной стойкостью огнеупоров и их минимальной склонностью к выделению пороков (газовый пузырь, свиль, камень и др.) в стекломассу. Образование пороков при использовании плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров связано с выделяющейся при высоких температурах жидкой стеклофазой, свойства которой зависят от условий плавления



В. А. Соколов  
E-mail: sokolov235@yandex.ru

огнеупоров. По этой причине отечественные материалы Бк-33 и Бк-41, получаемые в условиях восстановительной плавки, при сравнимой коррозионной стойкости с материалами ER 1681 и ER 1711 из-за повышенного выделения пороков при варке оптических стекол применяются ограниченно. Использование бадделеитокорундовых огнеупоров ограничено также при производстве ряда оптических стекол из-за присутствия в них диоксида циркония, вызывающего некоторые дефекты стекла. Кроме того, требованием к огнеупорам, контактирующим с расплавами оптических стекол, является отсутствие красящих оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  и др.).

По результатам большинства исследований, плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры, содержащие более 90 %  $Al_2O_3$ , характеризуются значительно меньшей склонностью к выделению пороков в стекломассу, чем бадделеитокорундовые. Это объясняется отсутствием в структуре высокоглиноземистых огнеупоров стеклофазы или небольшим ее содержанием (объемная доля до 3 %).

Получение плавнелитого мономинерального огнеупора на основе  $Al_2O_3$  типа Monofrax A (фирма Carborundum) с содержанием  $Al_2O_3$  более 99 % связано с созданием специальных условий кристаллизации материала. Из-за технологических проблем и повышенных затрат на его получение объем производства этих огнеупоров невысок. При обычном литье расплавленного глинозема без добавок вследствие быстрой кристаллизации  $Al_2O_3$  в отливке образуется множество крупных пор. Поэтому введение небольших количеств модифицирующих добавок может улучшить условия кристаллизации расплава и качество плавного материала. Плавнелитой высокоглиноземистый огнеупор Korvisit-320 фирмы MOTIM, Венгрия, содержит 0,25 %  $SiO_2$  и 0,9 %  $Na_2O$ , что способствует образованию в огнеупоре 4 %

$\beta$ -глинозема, 6 % стеклофазы и получению материала с плотной текстурой.

Результаты изучения бинарных систем  $Al_2O_3-Me_xO_y$  позволили выбрать составы огнеупоров в системах  $Al_2O_3-MgO$ ,  $Al_2O_3-B_2O_3$  и  $Al_2O_3-Na_2O$ , характеризующихся высокой технологичностью при получении отливок. В табл. 1 приведена характеристика синтезированных плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров.

Структура огнеупоров системы  $Al_2O_3-MgO$  представлена в основном кристаллами корунда и шпинелью (рис. 1, а). В связи с образованием твердых растворов приведена количественная оценка этих фаз (см. табл. 1). Результаты рентгенофазового анализа образца Г-109 показали присутствие в нем только шпинели, что свидетельствует о мономинеральном составе огнеупора.

Структура трех образцов огнеупоров системы  $Al_2O_3-B_2O_3$  представляет собой двухфазную композицию, основа которой состоит из кристаллов корунда, а цементирующая фаза — из бороалюмината  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  (рис. 1, б). При увеличении содержания  $B_2O_3$  в образцах отмечается распад кристаллов корунда (уменьшение их размеров). В образце с 5 %  $B_2O_3$  преобладающей базой является корунд, а в образцах с 10 и 15 %  $B_2O_3$  корунд и бороалюминат находятся примерно в равных количествах.

Огнеупоры системы  $Al_2O_3-Na_2O$  представлены кристаллами корунда и  $\beta$ -глинозема  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$  (рис. 1, в). Увеличение содержания  $\beta$ -глинозема способствует снижению пористости синтезированных материалов. Подробно структура и свойства плавнелитых материалов бинарных систем  $Al_2O_3-Me_xO_y$  описаны в публикациях [4–8].

При определении коррозионной стойкости синтезированных материалов выбор оптических стекол проводили в первую очередь из наиболее масштабно выпускаемых стекол. С другой

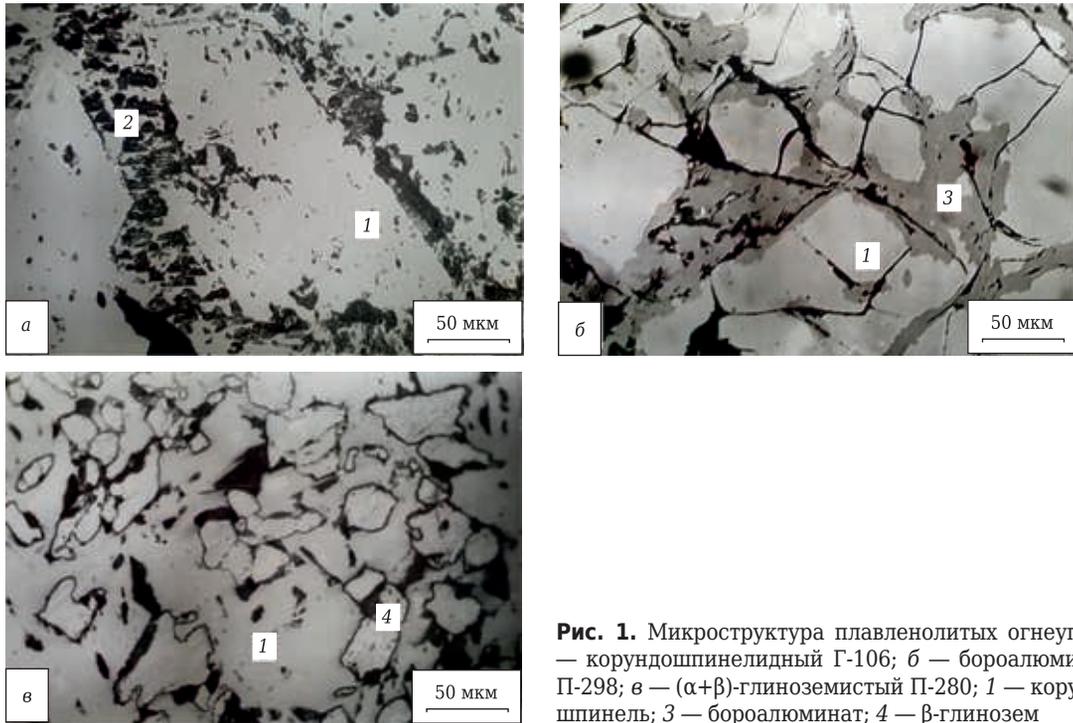
Таблица 1. Характеристика плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров

Индекс огнеупора	Химический состав* <sup>1</sup> , %				Фазовый состав* <sup>3</sup>	Характеристика отливки	
	$Al_2O_3$ * <sup>2</sup>	MgO	$B_2O_3$	$Na_2O$		кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	открытая пористость, %
Г-106	95,0/94,9	5,0/5,1	–	–	К + Ш (10 %)	3,61	2,8
Г-107	90,0	10,0	–	–	К + Ш (20 %)	3,49	3,4
Г-108	85,0/85,1	15,0/14,8	–	–	К + Ш (30 %)	3,38	5,3
Г-109	71,7	28,3	–	–	Ш	3,32	4,7
П-297	95,0/95,1	–	5,0/4,4	–	К + Б	3,32	2,2
П-298	90,0/90,3	–	10,0/9,1	–	К + Б	3,27	2,5
П-299	85,0/86,0	–	15,0/13,3	–	К + Б	3,21	3,2
П-275	99,7/99,75	–	–	–	К	3,27	11,8
П-277	99,0/99,126	–	–	1,0/0,79	К + Г	3,29	9,3
П-279	98,0/98,04	–	–	2,0/1,7	К + Г	3,25	8,1
П-280	97,5/97,4	–	–	2,5/2,35	К (55 %) + Г (45 %)	3,22	7,9

\*<sup>1</sup> В числителе — расчетный состав огнеупора, в знаменателе — химический состав образцов из рабочей части отливки.

\*<sup>2</sup> Определяли по разности, включая примеси глинозема ( $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ).

\*<sup>3</sup> К — корунд; Ш — шпинель  $MgAl_2O_4$ ; Б — бороалюминат  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ; Г —  $\beta$ -глинозем  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ .



**Рис. 1.** Микроструктура плавнелитых огнеупоров: а — корундошпинелидный Г-106; б — бороалюминатный П-298; в — (α+β)-глиноземистый П-280; 1 — корунд; 2 — шпинель; 3 — бороалюминат; 4 — β-глинозем

стороны, из-за отсутствия в настоящее время огнеупорных материалов для варки оптических стекол специального назначения (варка проводится в платиновых тиглях) коррозионные испытания носили тестовый характер. Цель таких испытаний — определить огнеупоры, использование которых может обеспечить получение стекол с заданными оптическими и другими эксплуатационными характеристиками. Для тестовых испытаний были выбраны следующие типы стекол: флинтовые (содержат PbO) марок Ф6, Ф8, ТФ4, ТФ5, БФ16 и ВС-92; кроновые (натриево-силикатные) марок К8, ТК 16 и ТК 21; фосфатное лазерное марки ГЛС-25. Характеристика этих стекол указана в ГОСТ 3514–94, полный химический состав отдельных стекол приведен в табл. 2.

Коррозионную стойкость синтезированных огнеупоров определяли в статических и динамических условиях. Температура расплава тестовых испытаний соответствовала температуре промышленной варки конкретной марки стекла. При испытаниях коррозионной стойкости огнеупоров в статических условиях образцы выдерживали при температуре испытаний в течение 24–50 ч. Степень коррозии ог-

неупоров определяли по изменению линейных размеров образцов на уровне стекла за время проведенных испытаний [7]. При испытании коррозионной стойкости образцов огнеупоров в динамических условиях определяли изменение объема образцов после их вращения в расплаве стекла с частотой 100 об/мин в течение 6 ч по ОСТ 3-4230–79 «Огнеупоры для стекловарения. Метод определения стеклоустойчивости» (ГОИ имени С. И. Вавилова). Коррозионная стойкость плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров в расплаве стекла ВС-92 ( $t$  1450 °С,  $\tau$  24 ч) приведена ниже:

Индекс огнеупора.....	Г-106	Г-107	Г-108	П-297	П-298	П-299	ER 1681
Степень коррозии, мм/сут.....	0,30	0,35	0,50	0,15	0,20	0,50	0,10

Результаты тестовых испытаний коррозионной стойкости огнеупоров в расплавах оптических стекол в статических и динамических условиях приведены в табл. 3. Корундошпинелидный огнеупор Г-106 с добавкой 5 % MgO показал наибольшую коррозионную стойкость среди огнеупоров системы  $Al_2O_3$ –MgO. Однако с увеличением содержания MgO в образцах их

**Таблица 2. Химический состав промышленных оптических стекол, %**

Стекло, марка	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ф8	42,6	1,5	10,4	–	–	–	–	45,0	–	–
ВС-92	49,4	0,8	10,8	–	–	–	2,5	36,3	–	–
К8	68,6	10,4	6,8	–	–	–	11,2	–	2,7	–
ТК16	34,9	–	–	1,0	–	6,0	9,5	–	48,0	–
ГЛС-25	–	–	–	–	–	3,0–3,5	2–3	–	37–39	53–55

Таблица 3. Коррозионная стойкость плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров в расплавах промышленных оптических стекол

Индекс, марка огнеупора	Разъедание, об. %, образца огнеупора в стекле									
	ТФ4	ТФ5	Ф6	Ф8	ВС-92	БФ16	ТК16	ТК21	К8	ГЛС-25
	при температуре, °С									
	1370	1350	1460	1450	1450	1360	1450	1450	1450	1200
Г-106	32,1	50,1	7,4	3,0	5,9	31,50	4,2	15,6	2,1	4,9
Г-109	39,0	–	–	–	7,2	–	–	–	12,2	8,5
П-297	44,0	64,7	–	–	4,2	–	30,0	17,8	8,1	7,5
БКЧ-33	3,5	23,3	2,4	18,3	1,9	21,5	1,9	25,6	3,3	–

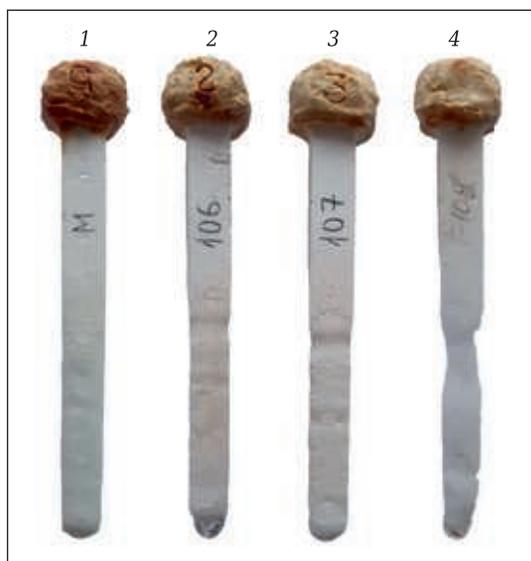


Рис. 2. Образцы плавнелитых корундошпинелидных огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве стекла ВС-92: 1 — Jargal M; 2 — Г-106; 3 — Г-107; 4 — Г-109

коррозионная стойкость уменьшалась, что свидетельствовало о низкой стойкости шпинелидной фазы в исследуемых расплавах (рис. 2).

Результаты испытаний показали, что корундошпинелидный материал Г-106 обладает высокой коррозионной стойкостью в расплавах стекол: флинтových Ф6, Ф8 и ВС-92, кроновых ТК16 и К8, фосфатного лазерного ГЛС-25. При этом пропитка огнеупора расплавом стекла ВС-92 отсутствует, в стекломассе на контакте с огнеупо-

ром газовый пузырь и мошка также не наблюдаются. Кроме того, в огнеупоре Г-106 отсутствует влияние продуктов коррозии огнеупора на лучевую прочность лазерного фосфатного ГЛС-25. При варке стекла в тигле из огнеупора Г-106 его лучевая прочность составляет 40 Дж/см<sup>2</sup>, при варке в тигле из огнеупора ER 1681 с 33 % ZrO<sub>2</sub> порог разрушения стекла составляет 20 Дж/см<sup>2</sup>. Огнеупор шпинелидного состава Г-109 и бороалюминатный огнеупор П-297 проявили достаточно высокую коррозионную стойкость в расплавах стекол ВС-92 и ГЛС-25. Огнеупорные материалы с добавкой Na<sub>2</sub>O (П-277, П-279, П-280) характеризовались одинаковой с огнеупором Jargal M степенью разъедания, равной 0,20 мм/сут.

Газовый пузырь является одним из главных пороков изделий из оптического стекла, ухудшающих их однородность, оптические и термические свойства. Основной причиной его образования в стекле является взаимодействие стекломассы с футеровкой. Для некоторых синтезированных материалов определяли индекс пузыреобразования в соответствии со стандартом СТП ТХ.027.215–83 «Огнеупоры. Метод проверки способности к образованию пузырей в контакте со стекломассой» (НИИЭС). Стандарт разработан применительно к стеклам для электронной промышленности. Для получения целых, без трещин каплей для подсчета пузырей использовали дополнительно ОСТ 3-4286–78 «Огнеупоры для стекловарения. Метод определения влияния огнеупоров на пузырность стекла» (ГОИ имени С. И. Вавилова). По этому стандарту для каждой растрескавшейся капли того или иного стекла подбирали иммерсионную жидкость, показатель которой соответствовал показателю преломления стекла. Кроме того, для каждой марки стекла подбирали температуру проведения опыта. Для стекла марки ТФ4 она составляла 900 °С, марки ГЛС-25 730 °С.

В табл. 4 приведена качественная оценка пузыреобразования в зонах контакта огнеупоров со стекломассой. В расплавах оптических стекол ТФ4 и ГЛС-25 корундошпинелидный огнеупор Г-106 имеет низкую склонность к пузыреобразованию, что позволяет отнести его к материалам высокого качества. Шпинелидный огнеупор Г-109 также имеет высокий показатель

Таблица 4. Склонность к пузыреобразованию плавнелитых корундошпинелидных и бороалюминатных огнеупоров

Индекс огнеупора	Марка стекла	Среднее количество пузырей в 1 см <sup>3</sup>	Качество стекла по СТП ТХ.027.215–83
Г-106	ТФ4	9,7	Высокое
	Ф8	29,9	Низкое
	ВС-92	6,7	Высокое
	ГЛС-25	7,1	»
Г-109	ТФ4	5,2	»
	Ф8	51,1	Низкое
	ГЛС-25	13,9	Среднее
П-297	ТФ4	22,8	Низкое
	Ф8	91,3	Очень низкое
	ГЛС-25	13,9	Среднее

качества при контакте со стеклом ТФ4. Полученные результаты определения индекса пузыреобразования свидетельствуют о высоком качестве корундошпинелидного огнеупора Г-106 при контакте с расплавами стекол ТФ4, ВС-92 и ГЛС-25, однако из-за методических трудностей этот показатель не может быть определяющим.

Проведенные исследования показали, что корундошпинелидный огнеупор Г-106 с добавкой 5 % MgO имеет наиболее высокие эксплуа-

тационные характеристики среди синтезированных материалов и является перспективным для оптического стекловарения. Этот огнеупор может быть рекомендован для разработки промышленной технологии [9].

\*\*\*

Авторы выражают благодарность к. т. н. С. П. Ромейковой (Лыткаринский завод оптического стекла) за помощь при проведении настоящей работы.

#### Библиографический список

1. **Авакянц, Л. И.** Создание малотонажного производства волоконных стекол на ОАО ЛЗОС / Л. И. Авакянц, А. Н. Игнатов, Е. Ю. Крехова [и др.]. — <https://mognovse.ru/jvg-opit-sozdaniya-malotonnajogo-proizvodstva-volokonnih-stekl.html>.
2. **Гутман, В. И.** Повышение кажущейся плотности плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров для оптического стекловарения / В. И. Гутман, А. Н. Соколов, Б. П. Александров [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 30–34.
3. **Соколов, В. А.** Основные направления развития плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 22–27.
4. **Павловский, В. К.** Плавнелитые материалы системы  $Al_2O_3$ -MgO / В. К. Павловский, Е. К. Романова, А. Д. Семенов // Стекло и керамика. — 1995. — № 1/2. — С. 11–13.
5. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавнелитых огнеупоров в системе  $Al_2O_3$ -MgO / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2003. — № 8. — С. 48–52.
6. **Павловский, В. К.** Плавнелитые материалы системы  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  / В. К. Павловский, Е. К. Романова,

А. Д. Семенов // Стекло и керамика. — 1994. — № 11/12. — С. 22–24.

7. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавнелитых огнеупоров в системе  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 31–33.

8. **Соколов, В. А.** Синтез и свойства плавных высокоглиноземистых материалов в системе  $Al_2O_3$ - $Me_xO_y$  (Me = Na, Ca, Mg, B) / В. А. Соколов // Тез. докл. 2-й междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». — М.: МИСиС, 2006. — С. 148–150.

9. **Жилин, А. А.** Опыт применения плавнелитых огнеупоров для варки ситаллизирующегося стекла СО-33 / А. А. Жилин, В. К. Павловский, С. П. Ромейкова [и др.] // Огнеупорные материалы для оптического стекловарения: тез. докл. всесоз. семинара. — М.: ЦНИИинформации, 1989. — С. 24, 25. ■

Получено 20.09.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Ceramitec 2021**  
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.  
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)

**На выставке Ceramitec представлены:**

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формование и литье, сушка
- Установки для обжига и термообработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

К. т. н. **А. В. Федотов**<sup>1</sup>, д. х. н. **А. В. Беляков**<sup>2</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

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

УДК 549.521.44-492.2:621.762.242

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА БЁМИТА

Изучен процесс гидротермального синтеза бёмита из порошков алюминия при температуре 330–350 °С и давлении 15–17 МПа. Проведен расчет механических напряжений, возникающих в оксидной пленке частиц порошка алюминия при нагревании, и объема водорода, образующегося при окислении алюминия в гидротермальных условиях. Выделяющийся водород оказывает давление на слой бёмита, разрушает его и приводит к образованию наноструктурных частиц бёмита из исходного порошка алюминия размерами несколько микрон. Определены зависимости объема реактора идеального смешения непрерывного типа от производительности по бёмиту, температуры и дисперсности порошка. Высокие скорости окисления позволяют уменьшить объем реактора до 2 л при производительности до 10 кг/ч и повысить безопасность процесса.

**Ключевые слова:** наноструктурный бёмит, гидротермальный синтез, реактор идеального смешения.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды алюминия благодаря широким областям применения являются многотоннажными продуктами рынка химических веществ в мире. Среди гидроксидов оксигидроксид алюминия — бёмит ( $\text{AlOOH}$ ) и в еще большей степени псевдобёмит, содержащий в структуре  $\text{AlOOH}$  дополнительное количество воды (сверх стехиометрических 15 % мас. по формуле бёмита), являются ценным сырьем, например в производстве катализаторов и керамики. В отличие от других гидроксидов бёмит и псевдобёмит обладают способностью к пептизации, образованию пластичных паст и керамических материалов с высокоразвитой поверхностью.

Основными промышленными методами получения высокодисперсного бёмита и псевдобёмита являются переосаждение тригидроксида алюминия, изготовленного по методу Байера, и гидролиз алкоксидов алюминия. Среди других многочисленных методов синтеза бёмита перспективным, по нашему мнению, является гидротермальный метод с использованием металлического алюминия, позволяющий создавать широкий спектр гидроксидов и оксидов

алюминия [1]. Метод экологически чистый и обеспечивает получение наноструктурного порошка заданной дисперсности и морфологии с одновременным выделением водорода и тепла. Особенностью метода является изготовление бёмита высокой чистоты и совершенной кристаллической структуры. Положительные результаты получены при использовании бёмита гидротермального синтеза в керамике, агросервисе и в других областях [2, 3]. Один из существенных недостатков метода — необходимость соблюдения мер предосторожности, предусмотренных правилами Госгортехнадзора для агрегатов высокого давления, в частности наличие отдельного помещения для автоклава и автоматизация производства. При этом автоматизация производства сегодня является одним из наиболее широко применяемых методов. Важным является вопрос о том, что уменьшение размера реактора из-за быстроты химической реакции позволит уменьшить его объем и связанные с этим меры предосторожности.

Цель настоящей работы — исследование процесса образования наноструктурного порошка бёмита и определение предварительных зависимостей объема реактора от производительности по бёмиту, условий синтеза, дисперсности порошка алюминия, необходимых для уменьшения размера реактора, повышающего его безопасность, и определения возможности его масштабирования.



А. В. Беляков  
E-mail: av\_bel@bk.ru

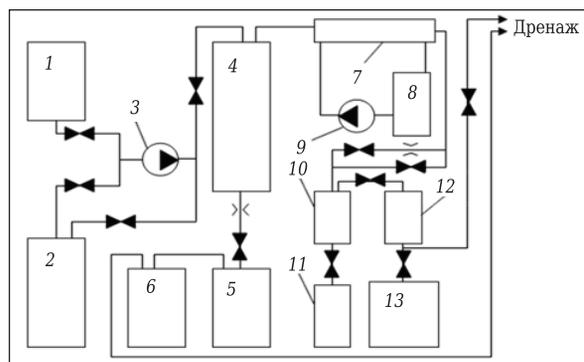
**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для изготовления наноструктурного бёмита применяли промышленные порошки алюминия марки АСД-4 (с удельной поверхностью 0,35 м<sup>2</sup>/г) и более мелкий порошок марки АСД-6 (с удельной поверхностью 0,54 м<sup>2</sup>/г). Средний размер частиц, по данным микроскопического анализа, составляет 10,8 мкм для порошка марки АСД-4 и 7,2 мкм для порошка марки АСД-6. Оптимальные условия для проведения хорошо управляемой реакции синтеза бёмита в виде мелкодисперсного порошка приведены в публикации [4]. Суспензию в воде мелкодисперсного порошка алюминия (Al/H<sub>2</sub>O = 1/8) распыляли в реактор, в котором при докритических параметрах воды (T = 330–350 °С, P = 1517 МПа, критическая точка для воды T<sub>кр</sub> = 374,3 °С, P<sub>кр</sub> = 22,1 МПа) происходило образование бёмита. Химическая реакция образования бёмита является гетерогенной, необратимой, экзотермической с низшей теплотой реакции около 16 МДж/кг:



Реакция окисления алюминия протекает с образованием водорода и значительным энерговыделением. В связи с этим прорабатывают разные технологии преобразования водорода в электрическую и тепловую энергии в зависимости от нужд потребителя [5]. В составе энергетической установки реактор гидротермального окисления алюминия используют для производства пароводородной смеси высокого давления, что повышает экономическую привлекательность синтеза наноструктурного бёмита этим способом. В настоящей работе рассмотрен процесс изготовления только оксигидроксида алюминия. Бёмит готовили на экспериментальном стенде гидротермального синтеза наноструктурных порошков гидроксидов и оксидов алюминия, зарегистрированном в качестве уникальной научной установки (УНУ) [6]. Схема экспериментального стенда показана на рис. 1. Стенд работает в периодическом режиме. Последовательность операций включает приготовление суспензии мелкодисперсного алюминия в смесителе 2, создание в реакторе 4 давления насыщенных паров, подачу суспензии с помощью дозирующего насоса высокого давления 3 в реактор, вывод из реактора оксигидроксида алюминия в приемное устройство 5, удаление из реактора водорода и его сбор 13.

Процесс гидротермального окисления алюминия определяется не только химизмом реакции, но и влиянием на него термомеханических свойств компонентов системы. При нормальных условиях частицы алюминия покрыты сплошной оксидной пленкой. При нагревании в пленке появляются растягивающие напряжения, поскольку ТКЛР алюминия больше ТКЛР материала ок-



**Рис. 1.** Схема экспериментального стенда гидротермального синтеза наноструктурного бёмита, водорода и тепловой энергии: 1 — емкость с водой; 2 — смеситель; 3 — насос высокого давления; 4 — реактор; 5 — емкость для гидроксидов; 6 — конденсатор; 7 — теплообменник; 8 — емкость с водой; 9 — насос; 10 — конденсатор; 11 — емкость для слива конденсата; 12 — осушительная колонка; 13 — емкость для водорода

сидной пленки в несколько раз. Оксидная пленка имеет малую толщину, и напряжения в ней рассчитывали по методике расчета тонкостенных оболочек (отношение толщины пленки к диаметру частицы не превышает 1 : 20). При этом величину внутреннего давления на пленку корректировали с учетом внешнего давления образующейся пароводяной и водородной смеси (16 МПа).

Процесс окисления в гидротермальных условиях отличается от окисления в воздушной среде. Если в воздушной атмосфере процесс идет в сторону образования сплошной пленки оксида алюминия, то в гидротермальных условиях происходит непрерывное образование пленки бёмита и водорода, который оказывает давление на образующийся слой бёмита. Объем образующегося водорода рассчитывали для химической реакции (1). Объем образующегося водорода в гидротермальных условиях пересчитывали, используя известное уравнение Клапейрона – Менделеева. Уравнение относится к состоянию идеального газа. Однако, по литературным данным [7, 8], физические свойства водорода не сильно отличаются от свойств идеального газа в диапазоне температур 0–500 °С и давлении до 10 МПа. Например, при температуре 300 °С и давлении 10 МПа отклонение может составить 2–6 %. Поэтому для оценочных расчетов будем использовать уравнение идеального газа.

Рассчитывали объем реактора идеального смешения непрерывного типа, соответствующий объему продуктов химической реакции гидротермального окисления алюминия. Объем продуктов химической реакции рассчитывали как сумму приведенных объемов компонентов смеси в соответствии с законом Амага, т. е. как сумму произведений масс компонентов продуктов реакции на их удельный объем в условиях проведения эксперимента.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Основным уравнением безмоментной теории оболочек является уравнение Лапласа, которое для частицы в форме шара имеет следующий вид:

$$\sigma_t = \sigma_s = qR/2\delta, \tag{2}$$

где  $\sigma_t$  — меридиональные напряжения в оболочке, МПа;  $\sigma_s$  — кольцевые напряжения в оболочке, МПа;  $R$  и  $\delta$  — радиус частицы и толщина оболочки, принятые равными  $10^{-5}$  и  $4 \cdot 10^{-8}$  м соответственно [9];  $q$  — внутреннее газовое давление, МПа.

Внутреннее давление на пленку (считали состоящей из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , для которого хорошо известны термомеханические свойства) возникает за счет расширения при нагревании частицы алюминия. Это давление  $q$  на пленку можно оценить по уравнению:

$$q = \delta_\alpha \cdot \delta_T \cdot E, \tag{3}$$

где  $\delta_\alpha$  — средняя разность между ТКЛР металлического алюминия и ТКЛР оксидной пленки, равная для интервала 20–340 °С  $24,1 \cdot 10^{-6} - 7,7 \cdot 10^{-6}$  1/град;  $\delta_T$  — разность температур 20–340 °С;  $E$  — модуль упругости алюминия, равный  $0,7 \cdot 10^5$  МПа.

Полученную величину внутреннего давления  $\sigma_{t,s}$  следует уменьшить на величину давления субкритической окружающей среды реактора (16 МПа). После подстановки уравнения (3) в уравнение (2) получаем:

$$\sigma_{t,s} = (\delta_\alpha \cdot \delta_T \cdot E - 16) \cdot R / 2\delta. \tag{4}$$

После подстановки всех значений растягивающие напряжения в пленке составят  $3,5 \cdot 10^4$  МПа, которые на два порядка превосходят прочность новообразований (например, предел прочности при изгибе разных марок корундовой керамики составляет 300–450 МПа). Отсюда можно сделать вывод о растрескивании поверхностного оксидного слоя при нагревании и окислении алюминия. Анализ напряжений, рассчитанных по формуле (2), показывает, что нагрев уже на 10 °С приведет к разрушению пленки. К подобному выводу пришли и другие исследователи, которые рассчитали, что термические напряжения для порошка АСД-4 с разме-

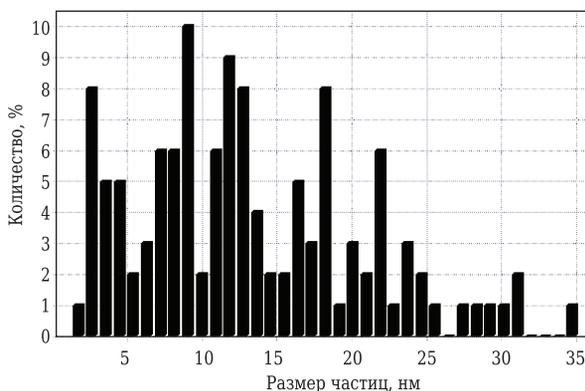
ром частиц 20 мкм превышают механическую прочность оксидной пленки уже при 10 °С [10].

Процесс окисления в гидротермальных условиях отличается от окисления в воздушной среде. Если в воздушной атмосфере процесс идет в сторону образования сплошной пленки оксида алюминия, то в гидротермальных условиях происходит непрерывное образование слоя бёмита и водорода, который непрерывно разрушает слой новообразований. В принятых условиях гидротермального синтеза процесс идет с образованием хорошо закристаллизованного бёмита без образования каких-либо побочных продуктов (рис. 2). Особенностью создания порошков в гидротермальных условиях является то, что в них обычно получают хорошо закристаллизованные неагрегированные или слабоагрегированные наночастицы. Материал характеризуется высокой чистотой, зависящей от чистоты порошка алюминия, воды и материала реактора (массовое содержание наиболее распространенных примесных элементов не превышает 0,07 мас. %), и нанокристаллической структурой — размер частиц не превышает 35 нм (рис. 3).

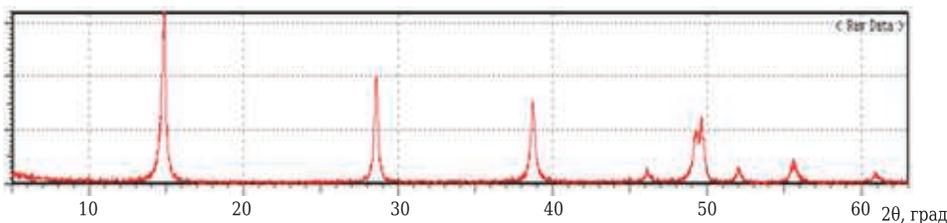
Попробуем представить механизм образования наноструктурного порошка. В соответствии с уравнением химической реакции объем водорода, образующегося при нормальных условиях ( $V_{н.у.}$ , м<sup>3</sup>), можно определить по следующему уравнению:

$$V_{н.у.} = 1,5 \cdot P_{Al} \cdot M_H \cdot 22,4 / M_H \cdot A_{Al}, \tag{5}$$

где  $P_{Al}$  — масса частицы алюминия;  $M_H$  — молекулярная масса водорода, равная 2,016; 22,4 —



**Рис. 3.** Распределение частиц бёмита по размерам (по результатам зондовой микроскопии)



**Рис. 2.** Рентгенограмма образца бёмита гидротермального синтеза

объем 1 кг моля газа,  $\text{м}^3$ ;  $A_{\text{Al}}$  — атомная масса алюминия, равная 26,98.

Для объема водорода, образующегося при окислении одной частицы алюминия в гидротермальных условиях  $V_{\text{г.у.}}$  получили выражение

$$V_{\text{г.у.}} = 5,6 \cdot \pi \cdot \varnothing^3 \cdot \rho_{\text{Al}} \cdot P_1 \cdot T_2 / P_2 \cdot T_1 \cdot A_{\text{Al}}, \quad (6)$$

где  $P_1$  — давление газа в нормальных условиях;  $T_1$  — температура газа в нормальных условиях;  $T_2$  и  $P_2$  — температура и давление в условиях синтеза (613 К и 16 МПа соответственно);  $\varnothing$  и  $\rho_{\text{Al}}$  — средний диаметр сферической частицы алюминия и его плотность, равные соответственно  $7,2 \cdot 10^{-6}$  м (для порошка алюминия марки АСД-6) и  $2700 \text{ кг/м}^3$ .

Рассчитанный по уравнению (3) объем водорода, образующийся при окислении частицы алюминия, составляет  $9,21 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ , что в 47 раз превосходит объем частицы алюминия. Выделяющийся водород оказывает давление, превосходящее прочность слоя бёмита, и разрушает (измельчает) его почти до отдельных наночастиц. По нашему мнению, этот механизм отвечает за превращение частиц алюминия микронного размера в наноразмерные частицы бёмита (рис. 4).

Расчет ориентировочный, поскольку не учитывает изменение объема частицы алюминия при нагревании, отклонение состояния газовой среды реактора от состояния идеального газа и, возможно, некоторые другие факторы, но позволяет понять процесс образования наноразмерных частиц. В гидротермальных условиях происходят непрерывное образование пленки бёмита и ее разрушение. Диффузионная стадия реагирующих веществ через слой бёмита не является лимитирующей, поскольку разрушение пленки обнажает ювенильную поверхность частиц алюминия и процесс идет непрерывно до полного окисления алюминия. Это объясняет высокую скорость процесса. В результате полное окисление порошка марки АСД-4 происходит за 320 с, более мелкого порошка марки АСД-6 — за 55 с [4]. Средний размер частиц составляет 10,8 мкм для порошка марки АСД-4 и 7,2 мкм для порошка марки АСД-6.

Рассчитаем объем реактора идеального смешения непрерывного действия, в котором давление, температура и концентрация всех веществ в объеме реактора во времени постоянны. Для такого реактора суммарный объем исходной суспензии и пароводородной смеси соответствует объему реактора. По определению непрерывный реактор идеального смешения (РИС-Н) — это реактор с мешалкой, в который непрерывно подают реагенты и выводят из него продукты реакции. Благодаря интенсивному перемешиванию потоков мгновенно устанавливается одинаковая по всему объему реактора концентрация реагента, равная его концентрации на выходе из реактора. Авторы использовали реактор без

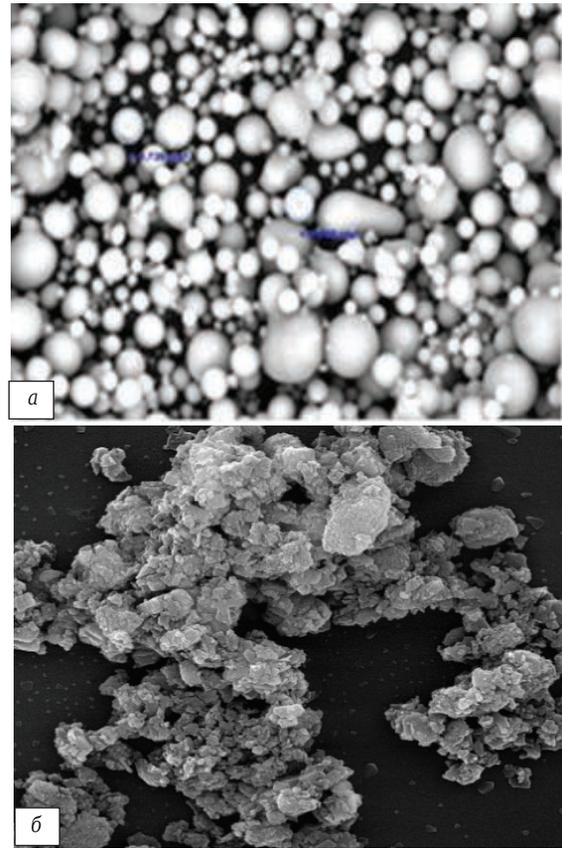


Рис. 4. Фотографии порошков исходного алюминия марки АСД-4 (а,  $\times 300$ ) и изготовленного из него наноструктурного бёмита (б,  $\times 1500$ )

мешалки, но высокая скорость диффузии и малый размер частиц алюминия приводят к тому, что в результате высокая скорость химической реакции (полное превращение проходит за 55–320 с) приближает реактор к РИС-Н. Отношение массы воды к массе алюминия в суспензии составляет 8 : 1. Из равенства суммы масс исходных компонентов и продуктов реакции уравнение материального баланса химической реакции окисления алюминия имеет вид:

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2} + m_{\text{AlOОН}} + m_1 + m_2, \quad (7)$$

где  $m_{\text{Al}}$  и  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — массы алюминия и воды соответственно;  $m_{\text{H}_2}$  и  $m_{\text{AlOОН}}$  — массы водорода и бёмита соответственно;  $m_1$  и  $m_2$  — массы воды в жидкой фазе и насыщенного водяного пара соответственно.

Объем продуктов реакции больше объема исходных веществ, поскольку меняется компонентный состав с образованием пароводородной смеси. Объем продуктов химической реакции  $V$  можно определить (в первом приближении) как сумму приведенных объемов компонентов смеси в соответствии с законом Амага, т. е. как сумму произведений масс компонентов на их удельный объем в гидротермальных условиях по уравнению

$$V = m_{\text{H}_2} \cdot v_{\text{H}_2} + m_{\text{AlOОН}} / \rho_{\text{AlOОН}} + m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2, \quad (8)$$

где  $v_{H_2}$  — удельный объем водорода, м<sup>3</sup>/кг;  $\rho_{AlOOH}$  — плотность бёмита, равная 3100 кг/м<sup>3</sup>;  $m_1$  и  $m_2$  — массы воды в жидкой фазе и насыщенного водяного пара соответственно;  $v_1$  и  $v_2$  — удельный объем соответственно кипящей воды и сухого насыщенного водяного пара, м<sup>3</sup>/кг.

Для расчета выбрали область температур, обеспечивающую наноструктурное состояние бёмита в условиях гидротермального синтеза. Область когерентного рассеивания, по которой оценивали размер наночастиц бёмита, составила 32–55 нм [5]. Такому интервалу размеров соответствует температура реактора 300–350 °С. При меньшей температуре размер кристаллов еще меньше, но при этом неоправданно возрастают характерное время реакции и объем реактора. Кроме того, можно не достигнуть полного превращения алюминия в наноразмерный бёмит.

Удельный объем водорода пересчитывали для гидротермальных условий из табличных значений плотности [7, 8]. Для воды разница удельных объемов кипящей воды и сухого насыщенного водяного пара в условиях синтеза составляет 0,03–0,9 %, и поэтому их объемы отдельно не учитывали, а брали их сумму [11]. С учетом сказанного уравнение (8) преобразовали в зависимость объема реакционного пространства  $V$ , м<sup>3</sup>, от производительности по бёмиту:

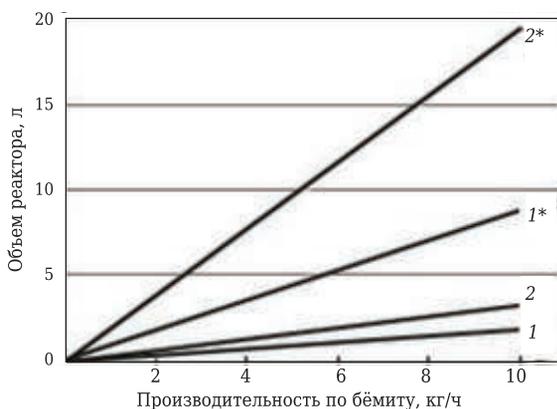
$$V = (0,05 \cdot G \cdot v_{H_2} + G/\rho_{AlOOH} + 3,00 \cdot G \cdot v) \cdot t_{\text{реак}}, \quad (9)$$

где  $G$  — производительность получаемого бёмита, кг/с;  $t_{\text{реак}}$  — характерное время химической реакции, с.

Характерное время химической реакции рассчитывали по уравнению [5]:

$$t_{\text{реак}} = K_1 \cdot e^{(K_2/T)}, \quad (10)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты уравнения, равные соответственно  $1 \cdot 10^{-5}$  с (при температуре  $9,2 \cdot 10^3$  К для порошка марки АСД-6) и  $4 \cdot 10^{-8}$  с (при температуре  $12,9 \cdot 10^3$  К для порошка марки АСД-4).



**Рис. 5.** Зависимость необходимого объема реактора от производительности по бёмиту: 1\* — порошок алюминия АСД-6; 2, 2\* — порошок алюминия АСД-4; 1, 2 — температура в реакторе 350 °С; 1\*, 2\* — температура в реакторе 300 °С

На рис. 5 показаны рассчитанные зависимости объема реактора от марки порошка алюминия и температуры в реакторе. Видно, что уменьшить объем реактора можно за счет использования порошка алюминия большей дисперсности и повышения температуры. Для выполнения требований по безопасности реакторов, работающих при повышенной температуре и давлении, желательнее уменьшить их объем при сохранении достаточной скорости процесса. В данном случае это удалось сделать. Высокие скорости реакции окисления микрочастиц порошка алюминия позволили уменьшить объем реактора до 2 л при производительности по нанопорошку до 10 кг/ч.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс образования наноструктурного порошка бёмита из промышленных порошков алюминия в гидротермальных условиях. В условиях нагрева происходит растрескивание оксидной пленки на поверхности частиц алюминия в результате термических напряжений и окисления ювенильной поверхности частиц алюминия. При окислении в гидротермальных условиях при температуре 330–350 °С и давлении 15–17 МПа образующийся объем водорода в 47 раз превосходит объем частицы и выделяющийся водород оказывает разрушающее давление на слой бёмита. Этот механизм отвечает за превращение частиц алюминия микронного размера в наноразмерные частицы бёмита.

Разработана модель расчета объема реактора идеального смешения непрерывного типа для гидротермального окисления алюминия. Высокие скорости окисления позволяют минимизировать объем реактора до 2 л при производительности до 10 кг/ч, что снизит требования к безопасности подобных реакторов.

### Библиографический список

1. Пат. 2223221 РФ, МПК С 01 F 7/42, С 01 В 3/1. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Берш А. В., Жуков Н. Н., Иванов Ю. Л., Иконников В. К., Мазалов Ю. А., Рыжкин В. Ю., Трубачев О. А. ; заявл. 11.02.2003 ; опубл. 10.02.2004, Бюл. № 4.
2. **Bersh, A. V.** Formation and sintering of boehmite and aluminum oxide nanopowders / A. V. Bersh, A. V. Belyakov, D. Yu. Mazalov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 609–613.
3. **Берш, А. В.** Формование и спекание нанопорошков бемита и оксида алюминия / А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 46–51.
4. **Федотов, А. В.** Применение оксигидроксида и оксида алюминия в агросервисе / А. В. Федотов // *Техника и оборудование для села.* — 2019. — № 10. — С. 38–42.
5. **Bersh, A. V.** Study of the processes of steam-hydrogen mixture generation in a reaction hydrothermal aluminum

oxidation for power units / A. V. Bersh, A. V. Lisitsyn, A. I. Sorokovikov [et al.] // High temperature. — 2010. — Vol. 48, № 6. — P. 866–873.

**Берш, А. В.** Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия / А. В. Берш, А. В. Лисицын, А. И. Сороковиков [и др.] // Теплофизика высоких температур. — 2010. — Т. 48, № 6. — С. 908–915.

**Власкин, М. С.** Реактор гидротермального окисления алюминия непрерывного действия и энергетическая установка на его основе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.14.01 / Власкин Михаил Сергеевич. — М. : ОИВТ РАН, 2009. — 26 с.

**Витязь, П. А.** Функциональные материалы на основе гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Л. В. Судник, Ю. А. Мазалов, А. В. Берш. — Минск : Беларуская навука, 2010. — 184 с.

**Гамбург, Д. Ю.** Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение : справочник / Д. Ю. Гамбург, В. П. Семенов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова. — М. : Химия, 1989. — 672 с.

**Бабичев, Н. А.** Физические величины : справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.] ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

**9. Нечитайлов, А. П.** Оценка толщины поверхности пленок алюминиевых порошков и пудр / А. П. Нечитайлов, Н. А. Плахотникова, Т. А. Шитова // Литье и обработка алюминия : тр. ВАМИ. — 1977. — Вып. 99. — С. 96–100.

**10. Shevchenko, V. G.** Influence of the properties of surface oxide layers on the oxidation of aluminum powders / V. G. Shevchenko, M. A. Bulatov, V. I. Kononenko [et. al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1988. — Vol. 27, № 2. — P. 89–92.

**Шевченко, В. Г.** Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия / В. Г. Шевченко, М. А. Булатов, В. И. Кононенко [и др.] // Порошковая металлургия, Киев. — 1988. — № 2. — С. 1–5.

**11. Александров, А. А.** Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 187–99. Вода. Удельный объем и энтальпия при температурах 0...1000 °С и давлениях 0,001..1000 МПа / А. А. Александров, Б. А. Григорьев. — М. : Всерос. науч.-иссл. центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ Госстандарта РФ, 1999. — 39 с. ■

Получено 08.09.21

© А. В. Федотов, А. В. Беляков, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**С  
И  
М  
Т  
Е  
С**

15<sup>th</sup>  
International  
Ceramics  
Congress  
June 20-24/2022

Celebrating  
50 YEARS

9<sup>th</sup>  
Forum  
on  
New Materials  
June 25-29/2022

**15-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС  
ПО КЕРАМИКЕ**  
20–24 июня 2022 г.

**9-й ФОРУМ  
ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**  
25–29 июня 2022 г.

г. Монтекатини-Терме, Италия

<http://2022.cimtec-congress.org/>

Montecatini Terme, Italy  
June 20-29, 2022

PISA FIRENZE SIENA

Л. П. Руденок<sup>1,2</sup> (✉), д. т. н. С. А. Суворов<sup>2</sup>, к. т. н. В. И. Румянцев<sup>1</sup>,  
к. т. н. О. Н. Булатов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский технологический институт  
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.273'171]:678.026.38

## СВЕРХТВЕРДЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ПЛАКИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Представлены результаты спекания методом высоких давлений и высоких температур (НРПТ) порошков кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана. Приведены данные о фазовом составе, микроструктуре и физико-механических свойствах полученных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора (сBN), соединения титана, плакирование, композиционные материалы, аппарат высокого давления (АВД), метод высоких давлений и высоких температур (НРПТ).

### ВВЕДЕНИЕ

**В**недрение в производство изделий современной техники материалов с повышенной прочностью, твердостью, износостойкостью обуславливает необходимость создания эффективных сверхтвердых материалов для режущего инструмента. При изготовлении режущего инструмента на основе порошка кубического нитрида бора (сBN) используют покрытия в системе зерно сверхтвердого материала – покрытие – связка для активирования процессов смачивания, адгезии и химического взаимодействия, что позволяет повысить степень закрепления зерен в связке и тем самым работоспособность инструмента.

ООО «Вириал» выпускает композиционный материал VB07, содержащий 65–70 об. % кубического нитрида бора и нитридно-боридную связку состава  $AlN-AlB_6-AlB_{12}$ , для полустойкой и чистовой обработки закаленных сталей и чугуна. Плотность материала около  $3,50 \text{ г/см}^3$ , твердость по Виккерсу около 36,0 ГПа, трещиностойкость около  $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  [1]. Композиционные материалы на основе кубического нитрида бора со связками состава  $TiN-TiB_2$  перспективны при создании термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям [2]. Присутствие в матрице тугоплавких соеди-

нений, обладающих повышенной твердостью и трещиностойкостью, позволяет повысить пластичность композита, затормозить процессы рекристаллизации и обратного фазового превращения кубического нитрида бора в гексагональный, а также уменьшить дробление зерен кубического нитрида бора при сдавливании их связкой [3].

Проведенное с учетом данных [4–6] моделирование с использованием программы Materials Project [7] фазовых отношений в системе B–N–Ti показало, что между Ti и BN должно происходить взаимодействие, конечными продуктами которого являются  $TiN$  и  $TiB_2$ , и что в указанном процессе участвует полунитрид титана  $Ti_2N$  [8]. Спекание при высоких давлениях позволяет получать плотные керамические материалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов с высоким уровнем физико-механических свойств [9]. Один из методов образования связки  $TiN-TiB_2$  в композите заключается в плакировании порошка сBN нитридом титана и в последующем спекании заготовки методом НРПТ (high pressure high temperature) [10]. Этот метод реализуется в одновременном воздействии на заготовку давлений до 10 ГПа и температур порядка 1400–1500 °С.

По данным [3], компакты на основе сBN, спеченные с тугоплавкими соединениями, демонстрируют отличные свойства даже при температурах выше температуры плавления типичных металлов, используемых в качестве связки. Если добавки вводятся в виде порошка, их способность эффективно действовать в качестве спекающих добавок или связок использует-



Л. П. Руденок  
E-mail: rudenoklp@mail.ru

ся не полностью. Если бы каждая частица cBN была покрыта по всей своей поверхности одной добавкой, обеспечивающей спекание покрытых частиц и образование прочной связи, то появилась бы возможность получить более высококачественный компакт.

Одним из методов, успешно применяемых для получения равномерного покрытия на частицах порошка кубического нитрида бора, является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием направленного транспорта металла в виде йодидов с образованием плотного слоя продуктов взаимодействия [11]. Ранее с применением технологии йодного транспорта получены порошки cBN, плакированные соединениями титана, для дальнейшего синтеза сверхтвердого композиционного материала со связкой TiN-TiB<sub>2</sub> [9, 12, 13].

Обычно для резания труднообрабатываемых материалов используют режущие пластины с содержанием cBN до 95 об. % [14]. Для более широкого использования режущего инструмента из композиционных материалов на основе нитрида бора следует стремиться к минимизации содержания дорогостоящего компонента cBN в материале и снижению параметров синтеза материала без существенной потери режущих свойств для чистовой и полужесткой обработки чугунов и закаленных сталей до HRC 65.

Цель настоящей работы — получение сверхтвердого композиционного материала на основе плакированного порошка кубического нитрида бора со связкой TiN-TiB<sub>2</sub> с содержанием сверхтвердой фазы не более 70 об. %, не уступающего по физико-механическим характеристикам выпускаемому в настоящее время серийным материалам.

## МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов проводили при комнатной температу-

ре на дифрактометре ДРОН-4 при Cu K<sub>α</sub>-излучении в диапазоне углов 2θ от 20 до 60 град. Точность позиционирования блока детектора ±0,01. Основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов не более 0,4 %. Для изучения микроструктуры в отраженном свете изготавливали шлифы с шероховатостью не более 0,01 мкм. Качество полирования поверхности контролировали профилометром Mahr-1 (по ISO 3274).

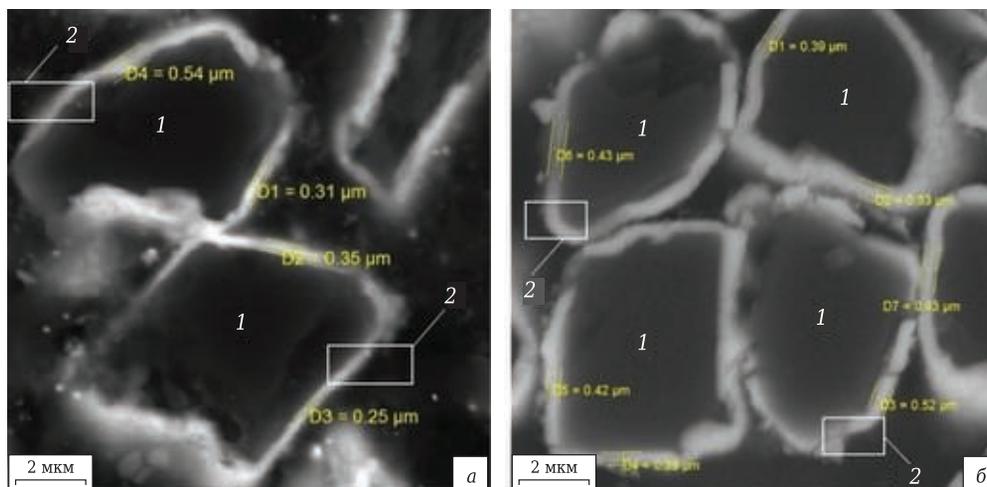
Кажущуюся плотность материалов определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74 и рассчитывали по результатам измерений не менее пяти образцов, твердость по Виккерсу определяли на твердомере ТП-7р-1 (ISO 14705), трещиностойкость K<sub>1с</sub> — методом индентирования на приборе ТП-7Р-1. При этом использовали отпечатки индентора (10–15 измерений), полученные при его вдавливании под нагрузкой 10 кг, при которой образуются трещины, выходящие из вершин отпечатка. Длину трещины от центра отпечатка измеряли с помощью прямого материаловедческого микроскопа LeicaDM 2500 М и программного пакета компьютерного анализа изображений «ВидеоТест-Структура 5.2» [15]. K<sub>1с</sub> определяли по формуле

$$K_{1c} = 0,0742 \cdot P \cdot C, \quad (1)$$

где P — нагрузка, Н; C — длина трещины от центра отпечатка, мм.

Микроструктуру спеченного материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 SBH (Tescan) с микроанализатором.

В качестве исходных компонентов для получения плакированных порошков использовали кубический нитрид бора марки Funic cBN-M990 фракции 5–10 мкм, титан марки ПТН-8 фракции мельче 10 мкм (ГОСТ 25849–83) и йод кристаллический (ГОСТ 4159–79). Спекали смеси исходных компонентов: 70 мас. % cBN + 25 мас. % Ti + 5 мас. % I и 60 мас. % cBN + 33,4 мас. % Ti +



**Рис. 1.** Снимки шлифов частиц порошка cBN: а — состав 1 (1 — частицы cBN, 2 — покрытие TiN-TiB<sub>2</sub>); б — состав 4 (1 — частицы cBN, 2 — покрытие Ti<sub>2</sub>N)

+ 6,6 мас. % I, плакированные методом йодного транспорта соединениями титана при конечных температурах 725 (состав 4), 755 (состав 3) и 925 °С (составы 1 и 2). На рис. 1 показаны электронно-микроскопические снимки шлифов частиц порошка кубического нитрида бора, плакированного соединениями титана. В составе 1 покрытие, состоящее из фаз состава TiN–TiB<sub>2</sub>, имеет толщину 440–510 нм (см. рис. 1, а), в составе 4 зерна cBN плакированы Ti<sub>2</sub>N, толщина покрытия 360–370 нм (см. рис. 1, б).

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Из плакированных порошков формовали заготовки одноосным холодным прессованием на гидравлическом прессе. Перед прессованием шихту пластифицировали 10 %-ным раствором поливинилового спирта в воде в количестве 10 % от массы смеси. Заготовку помещали в реакционную камеру, которую подготавливали по известной схеме сборки узла [2]. Образцы спекали в аппарате высокого давления (АВД) типа «наковальня с лункой» [16], установленном на гидравлическом прессе ДО138Б производства «Тяжпрессмаш» усилием 630 кН. При спека-

нии происходило одновременное воздействие на прессуемый материал давления порядка 4 ГПа и температуры в диапазоне (1450±50) °С (метод НТНР) в течение 10 с. Градуировку АВД по давлению и температуре осуществляли по методике, описанной в публикации [17]. Из полученных спеченных заготовок изготавливали пластины формы RNMN 060300 в соответствии с ISO 513 для дальнейших исследований.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) спеченных материалов показаны на рис. 2, фазовый состав и физико-механические свойства композитов приведены в таблице. Видно, что по мере повышения температуры плакирования при взаимодействии cBN с газовой фазой йодидов титана сначала образуется Ti<sub>2</sub>N, а затем смесь Ti<sub>2</sub>N и TiN. Выше 900 °С происходит образование нитрида и диборида титана. При воздействии на плакированные порошки высоких давлений и температур изменяется их фазовый состав и оболочки зерен сверхтвердого материала образуют единую матрицу.

Из таблицы следует, что при температуре плакирования 725 °С в оболочках на зернах cBN составов 3 и 4 присутствует полунитрид титана и отсутствует TiB<sub>2</sub>. При более высокой температуре плакирования независимо от состава

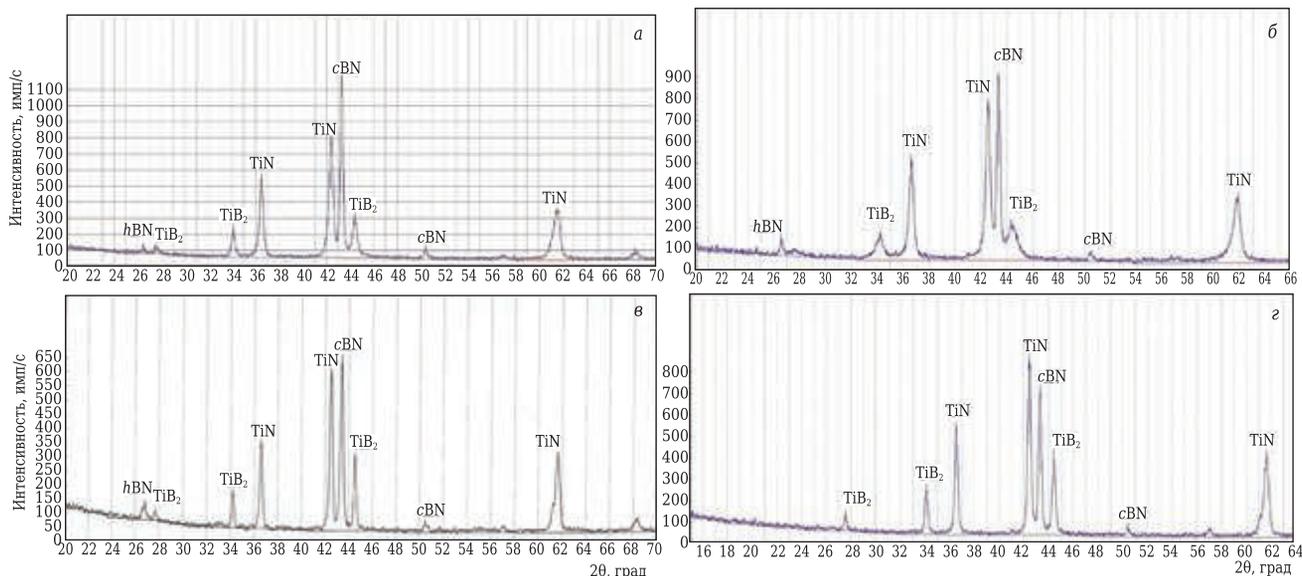


Рис. 2. Дифрактограммы спеченного материала cBN–TiN–TiB<sub>2</sub> составов 1–4 (а–г соответственно)

Фазовый состав и физико-механические свойства композитов cBN–TiN–TiB <sub>2</sub>							
Состав	Содержание cBN, мас.% / об. %	Температура плакирования, °С	Результаты РФА		Свойства образцов после спекания		
			после плакирования	после спекания	ρ, г/см <sup>3</sup>	HV, ГПа	K <sub>1с</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	70 / 68	925±5	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub> , следы hBN	3,7	30,1±2,2	6,5±0,6
2	60 / 58	925±5	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub> , следы hBN	3,9	23,2±1,2	6,8±0,4
3	70 / 68	755±5	cBN, Ti <sub>2</sub> N, TiN, следы hBN	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub> , следы hBN	3,8	31,1±1,0	7,6±0,1
4	60 / 58	725±5	cBN, Ti <sub>2</sub> N	cBN, TiN, TiB <sub>2</sub>	4,1	38,1±2,3	Нет трещин*

\* При максимальной нагрузке на индентор образование трещин не зафиксировано.

исходной смеси в оболочках на зернах  $cBN$   $Ti_2N$  не зафиксирован, но присутствует диборид титана. Такой результат позволяет предположить, что взаимодействие титана и  $BN$  с образованием  $TiN$  и  $TiB_2$  проходит через стадию синтеза  $Ti_2N$ , который, в свою очередь, реагирует с  $BN$ . Присутствие после плакирования в композиции состава 3 (в отличие от состава 4) нитрида титана и следов  $hBN$  связано, по-видимому, с более высоким содержанием  $cBN$  в исходной смеси состава 3. После спекания в связке составов 1 и 2 появляются следы  $hBN$ ; в составе 3 они присутствуют уже после плакирования.

Составы 1 и 3 с содержанием  $cBN$  примерно 68 об. % имеют близкие физико-механические показатели. Более высокую твердость и трещиностойкость составов 3 и 4, чем у составов 1 и 2, можно объяснить тем, что в составах 1 и 2  $TiB_2$  присутствует уже после стадии плакирования, и в процессе спекания его частицы увеличиваются в размерах. Это должно отрицательно сказываться на прочностных характеристиках. В то же время в составах 3 и 4  $TiB_2$  образуется в про-

цессе спекания композита, и в течение короткого времени совместного воздействия высокого давления и высокой температуры его частицы не успевают вырасти.

Микроструктура спеченных материалов составов 1–4 показана на рис. 3. Видно, что в составах 1–3 (см. рис. 3, а–в) наблюдаются дефекты в виде пор и неравномерного распределения связки между зернами  $cBN$ , коротких трещин (состав 2, см. рис. 3, б). Композит  $cBN$ – $TiN$ – $TiB_2$ , полученный на основе состава 4 (см. рис. 3, г), имеет равномерную структуру, связка прочно скрепляет зерна  $cBN$  между собой, обеспечивая высокие физико-механические характеристики материала.

Из электронно-микроскопических снимков структуры спеченного материала состава 4 и снимка его излома видно (рис. 4, 5), что образование промежуточной фазы  $Ti_2N$  в процессе плакирования позволило получить прочную связку  $TiN$ – $TiB_2$ , равномерно распределенную между зернами  $cBN$  и прочно связывающую их друг с другом. Физико-механические показатели состава 4 выше, чем у составов 1–3. Параме-

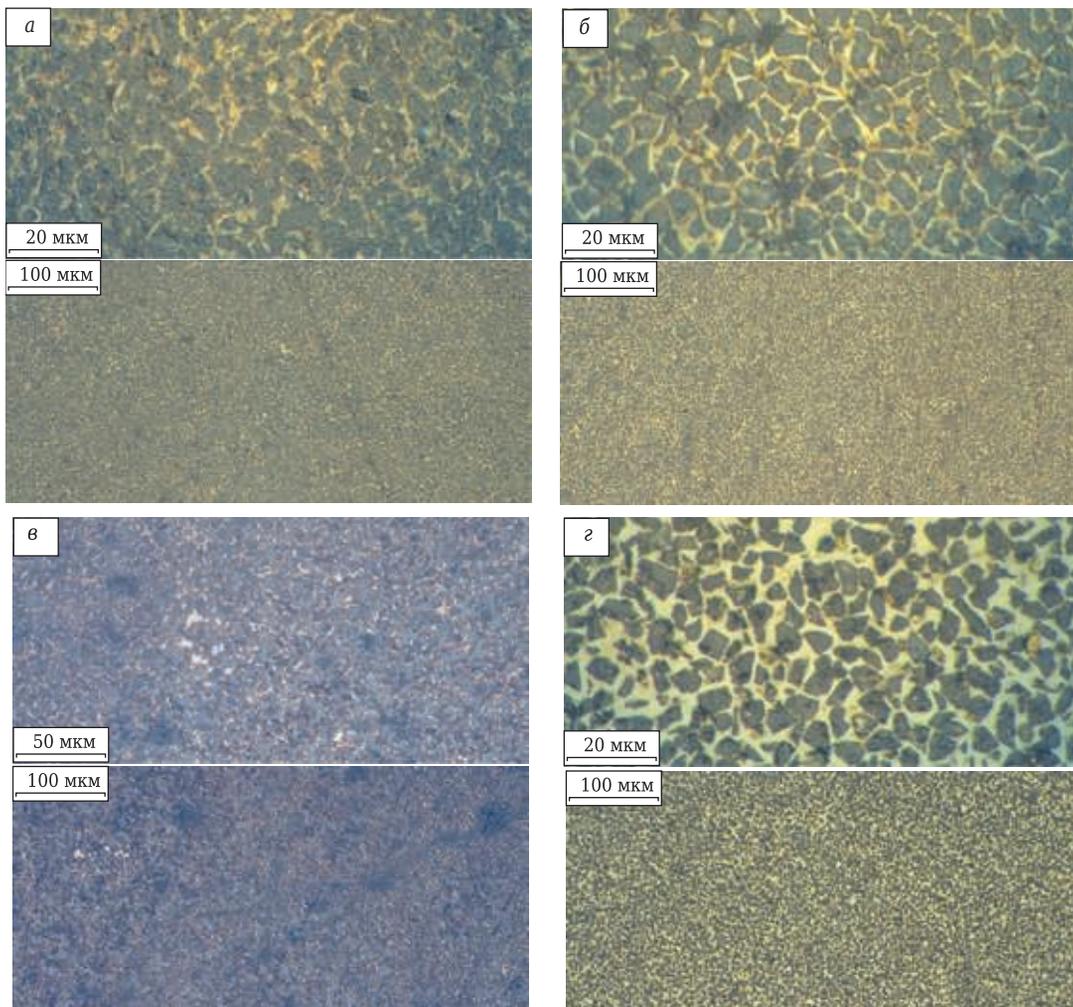


Рис. 3. Микроструктура материала  $cBN$ – $TiN$ – $TiB_2$  составов 1–4 (а–г соответственно)

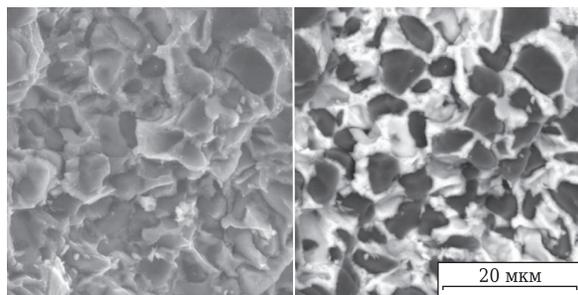


Рис. 4. Излом материала sBN-TiN-TiB<sub>2</sub> состава 4

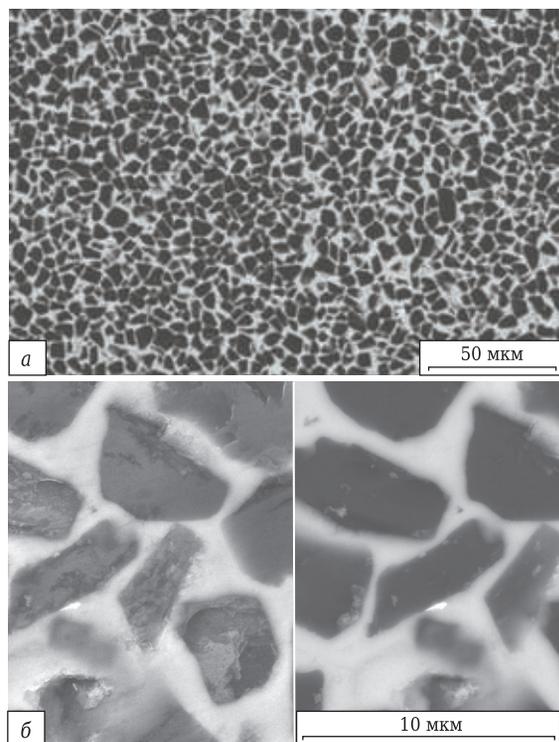


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки структуры материала состава 4: темное — зерна кубического нитрида бора; светлое — связка TiN-TiB<sub>2</sub>

тры синтеза композиционного материала состава 4 устраняют превращение кубической фазы BN в гексагональную.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана принципиальная возможность получения композиционного материала на основе кубического нитрида бора со связкой TiN-TiB<sub>2</sub>, его твердость и трещиностойкость соответствуют характеристикам серийного материала VB07 с более высоким содержанием sBN.

2. Установлены параметры технологии НРТ, позволяющие сформировать бездефектную микроструктуру, в которой зерна кубического нитрида бора равномерно распределены в боридно-нитридной матрице и прочно с ней связаны.

3. Выявлено, что образование диборида титана в связке на стадии спекания положительно

влияет на физико-механические свойства композита sBN-TiN-TiB<sub>2</sub>.

\*\*\*

Авторы выражают благодарность испытательной лаборатории ООО «Вириал» и лично инженеру В. А. Песину за помощь в изучении дифрактограмм спеченного материала.

### Библиографический список

1. Булатов, О. Н. Инструментальные сверхтвердые материалы в производстве ООО «Вириал» / О. Н. Булатов, Н. Ю. Кораблева, В. И. Румянцев [и др.] // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов : сб. тр. науч. семинара. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — С. 128–137.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов ; под ред. В. М. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1986. — 280 с.
3. Шпило, В. Б. Сверхтвердые материалы: получение, свойства и применение / В. Б. Шпило, Н. А. Шишонок, А. Г. Дутов // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. ст. к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя акад. Н. Н. Сироты / НАН Беларуси, Ин-т физики твердого тела и полупроводников. — Минск, 2003. — С. 650–698.
4. Румянцев, В. И. Консолидация керамических композитных материалов в системе TiN-TiB<sub>2</sub> / В. И. Румянцев, Н. Ю. Ковеленов, Н. Ю. Кораблева [и др.] // EUROPM-2011, CCIB Congress Centre, Barcelona, Spain, 2011. — С. 183–188.
5. Чупов, В. Д. Исследование взаимодействия в системе TiN<sub>x</sub>-TiB<sub>2</sub> / В. Д. Чупов, С. С. Орданьян, Л. В. Козловский // Неорганические материалы. — 1981. — Т. 17, вып. 9. — С. 1618–1622.
6. Ероньян, М. А. Влияние равновесного давления азота на температуру плавления TiN<sub>n</sub> и HfN<sub>n</sub> / М. А. Ероньян, Р. Г. Аварбэ, И. Н. Данисина // Теплофизика высоких температур. — 1976. — Т. 14, вып. 2. — С. 398–399.
7. Materials Project: оф. сайт [Электронный ресурс]. URL: <https://materialsproject.org/> (Дата обращения: 31.05.2021).
8. Руденок, Л. П. Взаимодействие нитрида бора с титаном в системе B-N-Ti : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 мая 2021 г., Москва) / Л. П. Руденок, С. А. Суворов, В. И. Румянцев // Новые огнеупоры. — 2021. — № 5. — С. 53.
9. Булатов, О. Н. Наноструктурированный композиционный материал на основе кубического нитрида бора: получение, свойства, применение / О. Н. Булатов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян, А. В. Сошников // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — № 10. — С. 3–8.
10. Руденок, Л. П. Получение высокотвердой композиции на основе кубического нитрида бора / Л. П. Руденок // Сборник тезисов X научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «НАУКА 0+» «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020», 1–3 апреля 2020 г. — СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2020. — С. 50.
11. Весна, В. Т. Взаимодействие кубического нитрида бора с йодидами титана / В. Т. Весна, В. П. Маслов // Порошковая металлургия. — 1984. — № 10. — С. 57–59.

12. **Богданов, С. П.** Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с покрытием / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, В. А. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 45–51.

13. **Руденко, Л. П.** Взаимодействие порошка кубического нитрида бора с титаном в йодной среде / Л. П. Руденко // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 1–3 декабря 2020 г. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2020. — С. 38.

14. **Булатов, О. Н.** Фазовый состав и физико-механические свойства режущих композиций на основе кубического нитрида бора / О. Н. Булатов, С. С. Орданьян, В. И. Румянцев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — № 1/2. — С. 3–9.

15. **Пантелеев, В. Г.** Компьютерная микроскопия / В. Г. Пантелеев, О. В. Егорова, Е. И. Клыкова. — М. : Техносфера, 2005. — 303 с.

16. **Прихна, А. И.** Аппараты высокого давления в производстве синтетических алмазов / А. И. Прихна // Сверхтвердые материалы. — 2008. — № 1. — С. 3–22.

17. **Циклис, Д. С.** Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д. С. Циклис. — М. : Химия, 1976. — С. 432–434. ■

Получено 17.09.21

© Л. П. Руденко, С. А. Суворов,  
В. И. Румянцев, О. Н. Булатов, 2021 г.

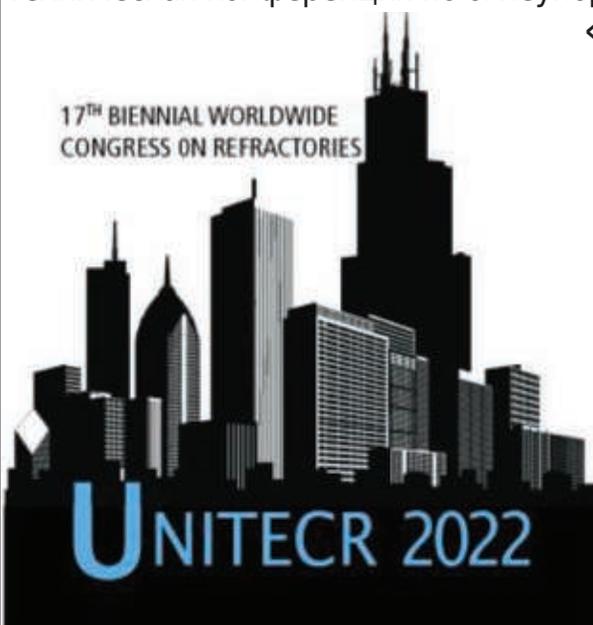
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам**

**«Огнеупоры как глобальная отрасль»**

17<sup>TH</sup> BIENNIAL WORLDWIDE  
CONGRESS ON REFRACTORIES

15–18 марта 2022 г.  
Чикаго, США



**Тезисы докладов принимаются по основным темам:**

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для стекольной промышленности
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для нефтехимических процессов
  - для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства, установок и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и изоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация среди клиентов, производителей и исследователей

[ceramics.org](http://ceramics.org)

К. Т. Н. М. В. Сазонова, д. х. н. И. Б. Баньковская,  
к. х. н. Д. В. Коловертнов (✉)

ФГБУН «Институт химии силикатов  
имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.774].017:539.434

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$ ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С

Установлена термическая стабильность материалов на основе  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  в широком температурно-временном интервале. При содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10–35 мас. % в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые снижают жаростойкость материала.

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, бор, оксид алюминия, термическая стабильность, стеклообразующий расплав, жаростойкие покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные композиционные материалы работают в самых теплонагруженных зонах изделий авиакосмической и ракетной техники [1]. Однако в воздушной среде эти материалы не выдерживают высоких температур и разрушаются при окислении. Для защиты от окисления разрабатываются высокотемпературные защитные покрытия. Перспективны материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений, в частности на основе дисилицида молибдена. Однако при их исследовании [2–8] требуются сложное оборудование и энергозатратная технология.

Авторы настоящей статьи выбрали оптимальные составы, пригодные для нанесения в качестве защитных покрытий, и применили при этом энергосберегающую технологию, позволяющую на основе бор- и кремнийсодержащих соединений получить *in situ* стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные компоненты.

Материалы на основе бор- и кремнийсодержащих соединений для улучшения свойств легируют тугоплавкими оксидами [9]. Следует отметить, что покрытия, используемые в настоящее время в России и за рубежом, не обеспечивают требуемый уровень защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации, в том числе в условиях гиперзвукового

высокотемпературного окислительного потока до 2000 °С. Таким образом, разработка новых высокотемпературных покрытий для углеродных материалов весьма актуальна.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использованы порошки дисилицида молибдена, оксида алюминия квалификации х. ч. с максимальным размером частиц до 50 мкм и порошок аморфного бора с удельной поверхностью 20 м<sup>2</sup>/г марки Б-99А. Исследуемые композиции (табл. 1) были опробованы в качестве покрытия на графите марки ГМЗ. Обязательными условиями формирования этих покрытий являются содержание в водной суспензии органического клеящего пленкообразующего вещества (2 %-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы) и последовательное наложение тонких слоев с последующим высушиванием при 100 °С. Общая толщина покрытия 300–500 мкм. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмо-

Таблица 1. Исходные составы композиций на основе  $\text{MoSi}_2$

Состав	Содержание компонента в составе, мас. %		
	$\text{MoSi}_2$	B	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	100	–	–
2	95	5	–
3	90	5	5
4	85	5	10
5	80	5	15
6	75	5	20
7	70	5	25
8	65	5	30
9	60	5	35



Д. В. Коловертнов  
E-mail: keckispasse@yandex.ru

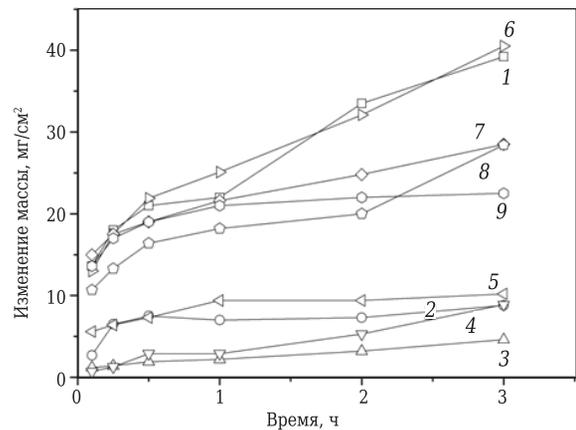
сфере до 1600 °С и в атмосфере аргона при 1800 °С. Поверхность образцов после термообработки исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (Cu K<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). Соотношение кристаллических фаз и стеклофазы, а также количество пор определяли на металлографическом микроскопе МИМ-8.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Установлено, что покрытия имеют высокую термо- и жаростойкость. Показана возможность получать из механической смеси тонкодисперсных порошков на воздухе высокотемпературные безобжиговые покрытия для защиты углеродных материалов от окисления.

В процессе термообработки в покрытии MoSi<sub>2</sub>-B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекают сложные физико-химические процессы, приводящие к некоторому уменьшению содержания исходных фаз, образованию стеклообразующего расплава и новых соединений. Так, в покрытии MoSi<sub>2</sub>-B уже при 900 °С образуется моноборид молибдена, а при 1000 °С появляются все три бориды молибдена, которые сохраняются длительное время при 1600 °С. Все указанные в табл. 1 составы могут формироваться в процессе эксплуатации. Кроме того, в результате физико-химических взаимодействий образуется гетерогенное покрытие. Покрытие представляет собой матрицу из стеклообразующего расплава, в которой статистически распределены частично сохранившиеся первичные фазы MoSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вновь образовавшиеся соединения: бориды молибдена, алюмосиликаты кремния и оксид кремния (α-кварц и α-кristобалит).

Характерно, что в процессе термообработки образцов до 1400 °С происходит увеличение их массы, а при 1500 °С — уменьшение (симбатно содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и увеличению длительности термообработки, см. рисунок). Оксид алюминия благоприятно влияет на термические свойства покрытия лишь при его содержании 5–7 мас. %. В процессе длительной термообработки при вы-



**Изменение** массы образцов после термообработки при 1400 °С в течение 3 ч в зависимости от их состава (см. табл. 1)

соких температурах на поверхности покрытий кристаллизуется муллит в виде тонкой пленки. При охлаждении муллит частично отслаивается в виде тонких чешуек. При содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 7 мас. % покрытие в процессе термообработки деградирует (появляется сквозная пористость, углерод выгорает).

Как видно из рисунка, при содержании в образцах до 15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (составы 2–5) прирост массы составляет в среднем 5 мг/см<sup>2</sup>, а при повышении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 35 % увеличивается в среднем до 30 мг/см<sup>2</sup>. Возможно, введение значительного количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает разрыхляющее воздействие на структуру композиций, приводящее к окислению исходных частиц. При введении бора и малых количеств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные частицы дисилицида молибдена.

При термообработке образцов при 1500 °С в течение 15 ч при содержании в них от 2 до 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается незначительная потеря массы, которая увеличивается при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 12 % (табл. 2). Это связано с возрастающей летучестью продуктов протекающих реакций.

**Таблица 2. Изменение массы (жаростойкость) образцов системы (93-x)MoSi<sub>2</sub>-5B-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после термообработки при 1500 °С в зависимости от их состава**

Состав образца, мас. %			Изменение массы образца, мг/см <sup>2</sup> , после термообработки при 1500 °С в течение		
MoSi <sub>2</sub>	B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 ч	5 ч	15 ч
93	5	2	-	+0,14	-0,5
91	5	4	-0,4	-0,4	-0,9
90	5	5	-0,2	-0,2	-1,2
89	5	6	-0,2	-0,1	-0,1
87	5	8	-0,45	-0,9	-1,3
85	5	10	-0,5	-1,6	-1,4
83	5	12	-2,1	-4,0	-6,0
81	5	14	-3,4	-6,2	-11,0
80	5	15	-4,2	-10,2	-14,0
79	5	16	-4,0	-15,0	-26,0
77	5	18	-0,3	-7,0	-17,0
75	5	20	+1,4	-1,7	-8,0

В табл. 3 приведены результаты изменения массы образцов двухкомпонентной системы в зависимости от скорости их нагрева (изотермический и неизотермический режимы). Установлено, что в течение 500 ч скорость нагрева образцов при 1400 °С не оказывает существенного влияния на их жаростойкость.

Кристаллические фазы составов 95MoSi<sub>2</sub>-5В, образовавшиеся при кратковременной или длительной термообработке при 1600 °С, приведены в табл. 4. Все образцы нагревали от комнатной температуры (20 °С) до 1600 °С со скоростью 10 °С/мин и в дальнейшем выдерживали при 1600 °С.

Таблица 3. Изменение массы образцов состава 90MoSi<sub>2</sub>-10В после термообработки при 1400 °С в зависимости от условий формирования покрытия (скорости нагрева)

Длительность термообработки, ч	Изменение массы образца, мг/см <sup>2</sup> , при скорости его нагрева	
	~500 °С/мин*	10 °С/мин
1	+2,63	-
5	+1,25	-
25	+2,23	-
50	+3,56	+0,91
100	+3,97	+0,54
150	+3,21	+1,02
200	+3,54	+1,06
250	+5,95	+1,29
500	-	+2,62

\* Образцы были помещены в печь, разогретую до 1400 °С.

Таблица 4. Фазовый состав поверхности образцов состава 95MoSi<sub>2</sub>-5В

Выдержка после нагрева до 1600 °С, ч	Кристаллическая фаза			
	MoSi <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	MoB	MoB <sub>2</sub>
-	+	-	-	-
0,17	+	+	+	+
1	+	+	+	+
5	+	+	+	+
25	+	+	+	+
50	+	+	+	+

Таблица 5. Результаты РФА поверхности образцов системы MoSi<sub>2</sub>-В-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Состав образца, мас. %			Режим термообработки	Кристаллические фазы
MoSi <sub>2</sub>	В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
95	5	-	1400 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
95	5	-	1400 °С, 100 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , α-кристобалит
95	5	-	1400 °С, 500 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
95	5	-	1600 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , MoB, MoB <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
95	5	-	1600 °С, 50 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
90	5	5	1400 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
90	5	5	1400 °С, 500 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , α-кристобалит
90	5	5	1500 °С, 20 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
85	5	10	1400 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , MoB, 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
85	5	10	1400 °С, 500 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , α-кварц
85	5	10	1500 °С, 20 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
80	5	15	1400 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-кварц
80	5	15	1400 °С, 500 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (муллит), α-кристобалит
80	5	15	1500 °С, 20 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (муллит), α-кристобалит
75	5	20	1400 °С, 10 мин	MoSi <sub>2</sub> , 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>
75	5	20	1400 °С, 500 ч	MoSi <sub>2</sub> , 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , α-кристобалит
75	5	20	1500 °С, 20 ч	MoSi <sub>2</sub> , MoB, 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (муллит), α-кристобалит

Как видно из табл. 4, при таком режиме термообработки фазовый состав поверхности образцов в течение 50 ч сохраняется постоянным: в стеклообразующей матрице распределены частицы исходной фазы дисилицида молибдена и все три бориды молибдена.

В табл. 5 приведены сравнительные данные фазового состава поверхности образцов двух- и трехкомпонентной системы после термообработки при 1400 и 1600 °С в течение длительного времени.

После термообработки в воздушной среде композиции MoSi<sub>2</sub>-В фиксируется образование новых фаз наряду с частичным сохранением исходных компонентов. Определено влияние температурно-временных параметров на количественное содержание кристаллических фаз и стеклофазы, а также пор. Показано, что в процессе термообработки компоненты композиции взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием борокремнеземистого стеклообразующего расплава, а также боридов молибдена MoB, MoB<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. При этом часть первичного дисилицида молибдена сохраняется. При 900 °С образуется MoB, при 1000 °С дополнительно образуются MoB<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. При дальнейшем повышении температуры до 1700 °С фиксируются борокремнеземистый стеклообразующий расплав, а также MoSi<sub>2</sub>, MoB, MoB<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, которые длительное время сосуществуют; целостность и форма образца сохраняются. Поверхность образца ровная, остеклованная и представляет собой малопористый спек черного цвета.

После кратковременной (10 мин) и длительной (5 ч) термообработки при 1400 и 1500 °С в образцах зафиксирован большой разброс содержания кристаллической, газообразной фаз и стеклофазы. Повышение температуры до 1650 °С приводит к существенному уменьшению пористости образцов (до 4 %), а содержание

кристаллической и газообразной фаз становится примерно одинаковым (до 48 %).

Таким образом, в результате термообработки в воздушной среде образцов состава  $\text{MoSi}_2\text{-B}$  образуется новая гетерогенная неравновесная композиция сложного состава, положительно проявившая себя в качестве защитного покрытия на углеродсодержащих материалах при высоких температурах и длительных выдержках (более 500 ч при 1650 °С). Следует отметить, что при термообработке в аргоне при 1800 °С уже через 2 мин фиксируются  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ , которые сохраняются более 20 мин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в результате систематических исследований новых композиционных материалов получен комплекс данных об их составе и термических свойствах в зависимости от соотношения исходных компонентов и режима термообработки.

Определены составы  $(95-x)\text{MoSi}_2-x\text{B}$  и  $(95-x)\text{MoSi}_2-5\text{B}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , способные формировать в воздушной среде в широком интервале темпе-

ратур (от 500 до 1600 °С) на поверхности некоторых углеродных материалов ровные и прочные покрытия. Количество бора и оксида алюминия изменяли от 1 до 20 мас. %. Установлено, что плотные со стекловидным блеском и прочно сцепленные с субстратом слои формируются при содержании бора 2–12 мас. % и оксида алюминия 2–10 мас. %.

Разработанные авторами настоящей статьи материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря способности залечивать образующиеся дефекты при окислении нижежележащих неокисленных исходных компонентов.

Установлена термическая стабильность материалов на основе  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  в широком температурно-временном интервале. При содержании оксида алюминия 10–35 мас. % в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые снижают жаростойкость материала.

## Библиографический список

1. **Шурик, А. Г.** Искусственные углеродные материалы / А. Г. Шурик. — Пермь: Изд. Пермского гос. ун-та, 2009. — 342 с.
2. **Niu, Y. R.** Comparison of  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$  composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes / Y. R. Niu, Z. Wang, J. Zhao [et al.] // J. Therm. Spray Technol. — 2017. — № 26. — P. 100–107.
3. **Zhang, Y. L.** C/SiC/Si-Mo-B/glass multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites / Y. L. Zhang, H. J. Li, X. Y. Yao [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2011. — № 206. — P. 492–496.
4. **Feng, T.** Microstructure and oxidation of multilayer  $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si}$  coatings for SiC coated carbon/carbon composites SiC internal layer / T. Feng, H. J. Li, Q. G. Fu Yao [et al.] // Corros. Sci. — 2010. — № 52. — P. 3011–3017.
5. **Li, T.** Effect of  $\text{LaB}_6$  on the thermal shock property of  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  coating for carbon/carbon composites / T. Li, H. J. Li, X. H. Shi // Appl. Surf. Sci. — 2013. — № 264. — P. 88–93.
6. **Wu, H.** Effect of spraying power on microstructure and bonding strength of  $\text{MoSi}_2$ -based coatings prepared

by supersonic plasma spraying / H. Wu, H. J. Li, Q. Lei [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2011. — № 257. — P. 5566–5570.

7. **Wang, C. C.** Oxidation behavior and microstructural evolution of plasma sprayed  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$  coating on carbon/carbon composites / C. C. Wang, K. Z. Li, C. X. Huo [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2018. — № 348. — P. 81–90.

8. **Chen, Peng.** Preparation of oxidation protective  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  coating on graphite using recycled waste  $\text{MoSi}_2$  by one-step spark plasma sintering method / Peng Chen, Lu Zhu, Xuanru Ren [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — № 45. — P. 22040–22046.

9. **Николаев, А. Н.** Синтез и исследование свойств жаростойких покрытий на основе композиции  $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2\text{-ZrO}_2$  / А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов // Физика и химия стекла. — 2020. — Т. 46, № 6. — С. 649–657. ■

Получено 28.04.21

© М. В. Сазонова, И. Б. Баньковская,  
Д. В. Коловертнов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ISSN 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИКЕ И НАНОМАТЕРИАЛАМ**  
14–15 января 2022 г. Рим, Италия



[www.waset.org](http://www.waset.org)

К. т. н. **Н. В. Титов**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **А. В. Коломейченко**<sup>2</sup>,  
д. т. н. **В. Л. Басинюк**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия

<sup>2</sup> ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт «НАМИ», Москва, Россия

<sup>3</sup> ГНУ «Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь

УДК 666.798.2:621.791.3]:631.31.02

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМ $Al_2O_3$ , ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ КАРБОВИБРОДУГОВОМ УПРОЧНЕНИИ

Приведены результаты исследований физико-механических свойств металлокерамических покрытий, сформированных при карбовибродуговом упрочнении (КВДУ) с использованием многокомпонентной пасты, содержащей наноразмерный  $Al_2O_3$ . Установлено, что наибольшая микротвердость таких покрытий составляет  $HV\ 1110$  на поверхности покрытия и  $HV\ 835$  на границе его раздела с основным металлом. Микроструктура покрытия более мелкозернистая, с равномерным распределением упрочняющих керамических фаз  $B_4C$  и  $Fe_2B$  по всему его объему, а износостойкость в 1,9 раза выше, чем у покрытий, не содержащих в многокомпонентной пасте для КВДУ наноразмерных компонентов. Результаты проведенных исследований показывают, что покрытия перспективны для упрочнения деталей машин разного функционального назначения.

**Ключевые слова:** металлокерамическое покрытие, карбовибродуговое упрочнение (КВДУ), многокомпонентная паста, наноразмерный компонент, оксид алюминия, микротвердость, износостойкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения износостойкости деталей машин, эксплуатируемых в условиях изнашивания, перспективными в настоящее время являются металлокерамические покрытия, создаваемые на рабочих поверхностях деталей разными способами [1–7]. Одним из перспективных способов является карбовибродуговое упрочнение (КВДУ). Перед КВДУ на упрочняемую поверхность наносится вручную или механизированным методом равномерный слой многокомпонентной пасты, далее паста полимеризуется и расплавляется с применением вибрирующего угольного электрода [8–15]. Процесс формирования металлокерамического покрытия с улучшенными триботехническими и физико-механическими свойствами осуществляется за

счет горения электрической дуги. Однако при использовании упрочненных КВДУ деталей машин в условиях высокоинтенсивного изнашивания их износостойкость и ресурс не всегда оказываются достаточными. Это требует проведения дополнительных исследований в данной области.

Известно [16–19], что при добавлении в расплавы сталей всего лишь небольшого количества (1–3 %) металлических или неметаллических порошков наноразмерного диапазона со структурой и свойствами, кардинально отличающимися от макро- и микропорошков аналогичного химического состава, повышаются пределы текучести и прочности, пластичность стали и существенно улучшаются ее физико-механические свойства. Аналогичный эффект от использования порошков наноразмерного диапазона должен наблюдаться и при их введении в состав других материалов, в частности покрытий, формируемых при КВДУ. Однако исследования в этом направлении учеными пока еще не проводились.

Поэтому цель настоящей работы состоит в исследовании физико-механических свойств металлокерамических покрытий, формируемых



Н. В. Титов  
E-mail: ogau@mail.ru

при КВДУ с использованием многокомпонентных паст с добавками наноразмерных компонентов, в сравнении с аналогичными покрытиями без них.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При формировании способом КВДУ металлокерамических покрытий использовали многокомпонентную пасту, содержащую порошок ПР-НХ13СР3 на никелевой основе, карбид бора и криолит. Проведенный анализ научных публикаций [18, 19] показал, что перспективным наноразмерным компонентом для модифицирования широкого спектра материалов является  $Al_2O_3$ . Он обладает высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения, является ингибитором роста зерен в металлах, а также имеет относительно невысокую стоимость и, кроме того, широко представлен на рынке.

Одним из основных вопросов при разработке технологии модифицирования металлокерамических покрытий является способ введения и равномерного распределения в основном материале модифицирующего наноразмерного компонента. Существующие способы введения в расплавы таких компонентов не всегда отвечают необходимым требованиям. Так, частицы наноразмерных порошков легко слипаются, их окисление начинается при сравнительно низких температурах, в обычной атмосфере они могут взаимодействовать с адсорбированными ими газами и, что особенно важно для создания центров кристаллизации, — они плохо смачиваются расплавом.

Учитывая изложенное, введение наноразмерного  $Al_2O_3$  в состав многокомпонентных паст для КВДУ осуществляли с использованием технологии, описанной в публикации [20]. Вначале нанопорошок вводили в растворитель — дистиллированную воду. Чтобы не происходило слипания и комкования частиц нанопорошка, а также выпадения их в осадок, использовали интенсивные ультразвуковые колебания с применением ультразвуковой установки BANDELIN SONOREX с одновременным непрерывным механическим перемешиванием. В результате происходило равномерное распределение наночастиц по всему объему растворителя. Затем малыми дозами в полученную суспензию добавляли пластификатор — клей ПВА, и в результате образовывался раствор, в котором наночастицы сохраняли однородное пространственное распределение. Далее раствор перемешивали с матрицей и карбидом бора с образованием пасты, которую наносили на поверхность образца из легированной стали 65Г (толщина слоя 2 мм), высушивали (при 80–85 °С в течение 7–8 мин) и расплавляли с применением установки ВДГУ-2 (ток 60–70 А, частота вибрации угольного электрода 25 Гц, амплитуда колебаний электрода 1,1 мм) с образованием металлокерамического покрытия.

Микротвердость металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ с использованием многокомпонентных паст с наноразмерным  $Al_2O_3$  и без него, определяли по стандартной методике [14, 18, 21] с помощью компьютеризированного микротвердомера КМТ-1 по методу Виккерса. Микроструктуру металлокерамических покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Ultra plus фирмы Zeiss. Испытания на изнашивание проводили по методу «гильзы» на вертикально-сверлильном станке [22, 23]. В качестве среды для проведения испытаний использовали почвенную массу с добавкой кварцевого песка дисперсностью 0,10–0,30 мм. Частота вращения оправки с образцами в почвенной массе 250 мин<sup>-1</sup>, продолжительность испытаний принималась равной 10 ч. Износ испытуемых покрытий определяли по потере массы на электронных весах Setra E-500.

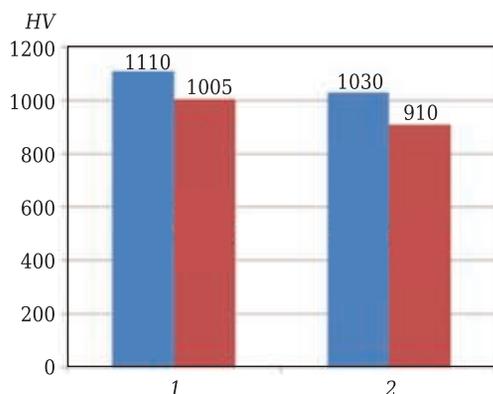
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные ведущими учеными [8, 10, 14], показали, что при получении металлокерамических КВДУ-покрытий с высокой микротвердостью важная роль принадлежит керамическим компонентам многокомпонентных паст. При этом их наиболее рациональное содержание в пасте составляет от 20 до 30 %, так как при меньшем их количестве существенно снижается микротвердость формируемых покрытий, а при дальнейшем увеличении их содержания начинает уменьшаться ударная вязкость получаемых покрытий из-за недостаточного количества в них матрицы.

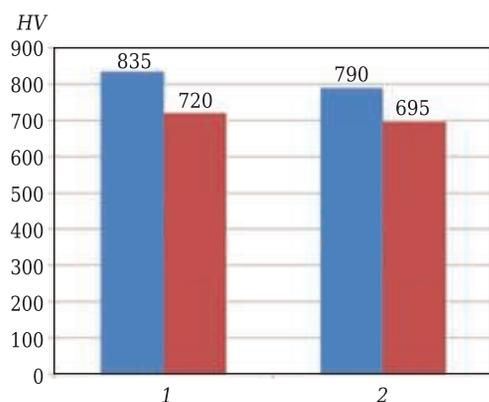
Результаты изменения микротвердости на поверхности покрытий, сформированных с использованием паст с наноразмерным  $Al_2O_3$  и без него, показаны на рис. 1. Введение добавки наноразмерного  $Al_2O_3$  в состав многокомпонентной пасты для КВДУ позволяет получить максимальную микротвердость упрочняющих покрытий, которая составляет  $HV 1110$  при содержании керамического компонента (карбида бора) 30 %. При отсутствии в пасте наноразмерного компонента микротвердость покрытий снижается и составляет  $HV 1030$  и  $HV 910$  при содержании керамического компонента соответственно 30 и 20 % (см. рис. 1).

Результаты изменения микротвердости металлокерамических покрытий с наноразмерным  $Al_2O_3$  и без него на границе раздела с основным металлом показаны на рис. 2. Установлено, что микротвердость металлокерамических покрытий, полученных с использованием многокомпонентных паст с наноразмерным  $Al_2O_3$ , вновь оказалась выше, чем у покрытий из паст без него. Среднее значение микротвердо-

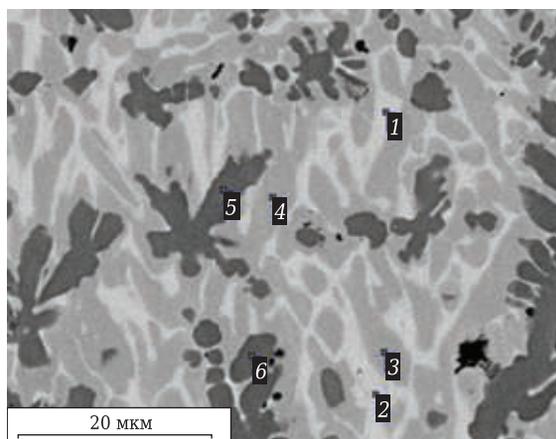
сти таких покрытий составляет  $HV$  835 при содержании керамического компонента 30 %. При отсутствии в пасте наноразмерных компонентов микротвердость покрытий вновь снижается и составляет  $HV$  790 и  $HV$  695 при содержании



**Рис. 1.** Изменение  $HV$  металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ с использованием многокомпонентной пасты с наноразмерным  $Al_2O_3$  (1) и без него (2): содержание керамического компонента 30 (■) и 20 % (■)



**Рис. 2.** Изменение  $HV$  металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ, на границе с основным металлом при использовании многокомпонентной пасты с наноразмерным  $Al_2O_3$  (1) и без него (2): содержание керамического компонента 30 (■) и 20 % (■)



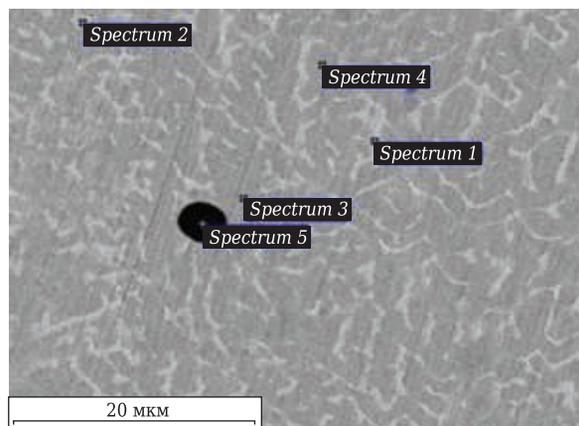
**Рис. 3.** Микроструктура основной зоны металлокерамического покрытия, полученного при КВДУ с использованием пасты без наноразмерного компонента

керамического компонента соответственно 30 и 20 % (см. рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что металлокерамические покрытия, полученные при КВДУ с использованием многокомпонентных паст с наноразмерным  $Al_2O_3$ , имеют более высокую микротвердость как на поверхности покрытия, так и на границе его раздела с основным металлом. Поэтому такие пасты перспективны для упрочнения деталей машин разного функционального назначения.

Ранее проведенные исследования [9, 11, 15] позволили установить, что в металлокерамических покрытиях, сформированных способом КВДУ, независимо от состава используемых многокомпонентных паст можно выделить две характерные зоны: основную и переходную. Исследования, проведенные в настоящей работе, хорошо коррелируются с ранее проведенными экспериментами. Установлено, что основная зона покрытия, сформированного при КВДУ с использованием многокомпонентной пасты без добавки наноразмерного  $Al_2O_3$ , представляет собой железо-никелевую матрицу  $Ni_3Fe$  (рис. 3, спектры 1, 2), в которой относительно равномерно распределены упрочняющие фазы  $Fe_2V$  и  $V_4C$  (спектры 3–6). Их длина в среднем составляет 10–30 мкм, толщина 2–5 мкм.

Введение в состав многокомпонентной пасты для КВДУ наноразмерного  $Al_2O_3$  приводит к измельчению структуры металлокерамического покрытия и более равномерному распределению упрочняющих керамических фаз  $V_4C$  и  $Fe_2V$  (рис. 4, спектры 3, 4) по всему объему покрытия.



Spectrum	B	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Spectrum 1	-	2,63	-	1,44	3,65	1,93	0,59	59,87	29,02	0,87
Spectrum 2	-	2,95	-	1,54	3,75	1,93	0,74	58,35	29,42	1,31
Spectrum 3	7,88	7,02	-	0,82	0,53	4,20	0,69	66,24	12,63	-
Spectrum 4	6,78	6,24	-	0,72	0,07	4,72	0,63	70,32	10,51	-
Spectrum 5	12,96	80,95	0,53	0,06	0,03	1,02	0,96	2,86	0,63	-

**Рис. 4.** Микроструктура и результаты рентгеноспектрального анализа основной зоны металлокерамического покрытия, полученного при КВДУ с использованием пасты с наноразмерным  $Al_2O_3$

Подобный эффект не наблюдается при использовании для КВДУ многокомпонентных паст без наноразмерного компонента.

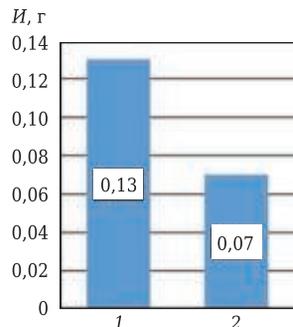
Результаты исследований по изменению износостойкости металлокерамических покрытий, сформированных с использованием паст с наноразмерным  $Al_2O_3$  и без него, показаны на рис. 5. Добавка наноразмерного  $Al_2O_3$  в состав многокомпонентной пасты для КВДУ позволяет уменьшить износ сформированных покрытий в 1,9 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены основные физико-механические свойства металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ с использованием многокомпонентной пасты с наноразмерным  $Al_2O_3$ . Установлено, что наибольшая микротвердость таких покрытий составляет  $HV\ 1110$  на поверхности покрытия и  $HV\ 835$  на границе его раздела с основным металлом. Микроструктура таких покрытий более мелкозернистая, с равномерным распределением упрочняющих керами-

## Библиографический список

1. **Дорохов, А. С.** Повышение износостойкости покрытий, полученных при ТВЧ-борировании с модификацией интерметаллидами систем Fe-Al и Ni-Al / А. С. Дорохов, В. Ф. Аулов, В. П. Лялякин [и др.] // Технология машиностроения. — 2020. — № 2. — С. 23–33.
2. **Stolin, A. M.** Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, M. V. Mikheyev [et al.] // Welding International. — 2015. — Vol. 29, № 8. — P. 657–660.
3. **Гольшев, А. А.** Формирование металлокерамических покрытий  $V_4C-Ti-6Al-4V$  методом SLM / А. А. Гольшев, А. М. Оришч, А. А. Филиппов // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2020. — № 11 (785). — С. 39–43.
4. **Фомин, В. М.** Создание металлокерамических структур на основе Ti, Ni, WC и  $V_4C$  с применением технологии лазерной наплавки и холодного газодинамического напыления / В. М. Фомин, А. А. Гольшев, В. Ф. Косарев [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2019. — Т. 22, № 4. — С. 5–15.
5. **Леонтьев, Л. Б.** Управление формированием композиционных износостойких металлокерамических покрытий на поверхностях трения деталей / Л. Б. Леонтьев, Н. П. Шапкин, А. Л. Леонтьев [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2012. — № 11. — С. 630–635.
6. **Руденская, Н. А.** Эффекты упрочнения металлокерамических покрытий в процессе их формирования / Н. А. Руденская, Г. П. Швейкин, В. А. Гулецкий // Доклады Академии наук. — 2010. — Т. 433, № 6. — С. 776–779.
7. **Гальченко, Н. К.** Особенности формирования структуры и свойства металлокерамических покрытий, полученных нитридо-плазменной технологией / Н. К. Гальченко, В. П. Самарцев, С. И. Белюк [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. — 2010. — № 1. — С. 60–64.



**Рис. 5.** Износ  $I$  (по массе) металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ с использованием многокомпонентной пасты с добавкой наноразмерного  $Al_2O_3$  (2) и без него (1)

ческих фаз  $V_4C$  и  $Fe_2V$  по всему объему покрытия, а износостойкость в 1,9 раза выше, чем у покрытий без наноразмерных компонентов.

2. Металлокерамические покрытия, сформированные при КВДУ с использованием многокомпонентной пасты с добавкой наноразмерного  $Al_2O_3$ , перспективны для упрочнения деталей машин разного функционального назначения, эксплуатируемых при абразивном изнашивании.

8. **Байниязова, А. Т.** Виброплазменное упрочнение рабочих органов сельскохозяйственных машин / А. Т. Байниязова, М. М. Абжаев, Е. Ю. Кудряшова [и др.] // Технический сервис машин. — 2020. — № 1 (138). — С. 132–142.
9. **Kolomeychenko, A. V.** The microstructure of composite cermet coatings produced by carbo-vibroarc surfacing / A. V. Kolomeychenko, N. V. Titov, V. V. Vinogradov [et al.] // Welding International. — 2017. — Vol. 31, № 9. — P. 739–742. <https://doi.org/10.1080/09507116.2017.1318494>.
10. **Sharifullin, S. N.** Surface hardening of cutting elements agricultural machinery vibro arc plasma / S. N. Sharifullin, N. R. Adigamov, N. N. Adigamov [et al.] // Journal of Physics : Conference Series. — 2016. — Vol. 669, № 1. — P. 012049.
11. **Задорожний, Р. Н.** Металлографические исследования стальных образцов, упрочненных карбовибродугой наплавкой / Р. Н. Задорожний, С. П. Тужилин // Труды ГосНИТИ. — 2016. — Т. 124, № 2. — С. 57–61.
12. **Titov, N. V.** Determination of thermophysical characteristics of reinforcing cermet coatings / N. V. Titov, A. V. Kolomeychenko, R. Yu. Solov'ev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 2. — P. 212–215.
13. **Титов, Н. В.** Определение теплофизических характеристик упрочняющих металлокерамических покрытий / Н. В. Титов, А. В. Коломейченко, Р. Ю. Соловьев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2021. — № 4. — С. 38–41.
14. **Шарифуллин, С. Н.** Трибологические исследования поверхностей деталей из стали 65Г, упрочненных плазменными методами / С. Н. Шарифуллин, Н. Р. Адигамов, Е. Ю. Кудряшова [и др.] // Технический сервис машин. — 2019. — № 3 (136). — С. 120–127.
15. **Titov, N. V.** Investigation of the hardness and wear resistance of working sections of machines hardened by

vibroarc surfacing using cermet materials / N. V. Titov, A. V. Kolomeichenko, V. N. Logachev [et al.] // Welding International. — 2015. — Vol. 29, № 9. — P. 737–739.

15. **Титов, Н. В.** Особенности строения композиционных металлокерамических покрытий, формируемых с использованием многокомпонентных паст на железной основе / Н. В. Титов, А. В. Коломейченко, П. М. Бажин [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2019. — Т. 11, № 2. — С. 64–68.

16. **Болоцкая, А. В.** Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов на основе TiB/Ti, полученных методом СВС-экструзии / А. В. Болоцкая, М. В. Михеев, П. М. Бажин [и др.] // Перспективные материалы. — 2019. — № 1. — С. 73–80.

17. **Соколов, Г. Н.** Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / Г. Н. Соколов, И. В. Лысак, А. С. Трошков [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2009. — № 6. — С. 41–47.

18. Нанотехнологии в машиностроении / А. Н. Смирнов, В. Л. Князьков, Н. В. Абабков [и др.]. — Кемерово: Сибирская издательская группа, 2014. — 207 с.

19. **Коберник, Н. В.** Современные представления о модифицировании наплавленного металла наноразмерными частицами (обзор) / Н. В. Коберник, Р. С. Ми-

хеев, А. С. Панкратов [и др.] // Сварка и диагностика. — 2015. — № 5. — С. 13–18.

20. **Шарин, П. П.** Новый метод приготовления твердосплавной шихты с упрочняющими наночастицами для изготовления матриц алмазных инструментов / П. П. Шарин // Вестник СВФУ. — 2016. — № 1 (51). — С. 78–87.

21. Методы исследования материалов. Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев [и др.]. — М.: Мир, 2004. — 384 с.

22. **Михальченко, А. М.** Методология проведения ускоренных сравнительных испытаний на абразивное изнашивание материалов с различным составом, строением и свойствами / А. М. Михальченко, В. П. Лялякин, М. А. Михальченко // Труды ГосНИТИ. — 2014. — Т. 116. — С. 91–96.

23. **Коломейченко, А. В.** Повышение износостойкости металлокерамических покрытий, нанесенных методом карбовибродугового упрочнения / А. В. Коломейченко, И. Н. Кравченко, М. Н. Ерофеев [и др.] // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2019. — № 4. — С. 69–74. ■

Получено 19.10.21

© Н. В. Титов, А. В. Коломейченко,  
В. Л. Басинюк, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10<sup>th</sup>–14<sup>th</sup> July 2022

ICC9



## КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),  
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)  
и конференция Electroceramics XVIII  
запланированы как совместная конференция  
в г. Кракове, Польша, с 10 по 14 июля 2022 г.

Для получения дополнительной информации  
посетите веб-сайт конференции:

[www.ceramicsineurope2022.org](http://www.ceramicsineurope2022.org)



Д. т. н. **А. П. Савельев**<sup>1</sup>, к. э. н. **М. Н. Чугунов**<sup>1</sup>, к. т. н. **С. А. Еналеева**<sup>1</sup>,  
д. т. н. **И. Н. Кравченко**<sup>2,3</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва», г. Саранск, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН «Институт машиноведения имени А. А. Благодирова Российской академии наук» (ИМАШ РАН), Москва, Россия

УДК 667.636.42:[546.284-31+666.683.3-404

## СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Приведены результаты исследований эффективного применения наноструктурного наполнителя и одно- и (или) двухслойного нанесения огнезащитного состава на древесину. Установлено, что натриевое жидкое стекло является наиболее эффективным связующим при получении огнеупорных защитных покрытий для строительных конструкций. Предложенный огнестойкий состав из натриевого жидкого стекла и высшего оксида кремния можно отнести к группе I огнезащитной эффективности.

**Ключевые слова:** огнеупорный состав, огнезащитная эффективность, наноразмерный наполнитель, натриевое жидкое стекло, диоксид кремния.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** соответствии с Федеральным законом № 123-ФЗ от 22.07.2008 г. «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» целью создания системы противопожарной защиты является защита людей и имущества от воздействия опасных факторов пожара и (или) ограничения его последствий. В зданиях степеней огнестойкости I и II для обеспечения требуемого предела огнестойкости несущих элементов здания, отвечающих за его общую устойчивость и геометрическую неизменяемость при пожаре, следует применять конструктивную огнезащиту [1–6]. На сегодняшний день на рынке имеется большое количество огнеупорных составов, разделяющихся по типам материала, способам обработки и условиям применения. Что касается обрабатываемого материала, то средства в основном делятся по сегментам, ориентированным на древесину, металлы, железобетон, кабели, текстиль и др. Однако и внутри этих групп имеются свои разновидности, которые основываются на конкретных характеристиках обрабатываемого материала.

Цель настоящих исследований — обоснование эффективного огнеупорного покрытия для древесины и технологических особенностей его нанесения. На основании анализа данных [7–13] и результатов исследований за многолетний период [14–17] можно сделать вывод, что, несмотря на наличие большого многообразия огнеупорных средств и материалов, поиск новых, наиболее эффективных и приемлемых по цене продолжается.

Все изученные огнеупорные составы имеют единую схему выбора состава: обоснование и выбор связующего вещества; обоснование и выбор наполнителя. При обосновании и выборе связующего особое внимание акцентируется на его уровне адгезии, незначительном дымообразовании, токсичности, сохранении физико-механических свойств в широком температурном и влажностном диапазоне. При обосновании и выборе наполнителя необходимо учитывать его незначительную усадку и сохранение физико-химических свойств и пластичности в широком температурном диапазоне, водостойкость, долговечность, наличие антипиренов.

В качестве связующего вещества авторы настоящей статьи использовали натриевое жидкое стекло, которое широко распространено в промышленности [18]. Натриевое жидкое стекло обладает достаточно хорошей адгезией, выступает в качестве гидрофобизатора, антистатика,



И. Н. Кравченко  
E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

отвердителя и антипирена, а также длительное время сохраняет физико-химические свойства и пластичность в широком температурном диапазоне [19]. При повышении температуры происходит вспучивание жидкого стекла, что увеличивает его огнезащитную эффективность. Все эти свойства доказывают, что жидкое натриевое стекло подходит в качестве основного компонента для разрабатываемого огнеупорного состава.

В качестве наполнителя использовали высший оксид кремния, который имеет высокую прочность, тугоплавкость, водостойкость, долговечность, устойчив к воздействию кислорода и разных кислот [20], а также к воздействию огня [21], что позволяет использовать его в качестве отвердителя в разрабатываемом огнеупорном средстве. Кроме того, диоксид кремния является наноструктурным наполнителем, что обеспечивает создание более однородной структуры состава и увеличение срока службы огнеупорного покрытия.

С учетом обоснования и выбора связующего и наполнителя авторы настоящей статьи эмпирическим путем получили состав огнеупорного покрытия, который включает 5,5–6,5 % диоксида кремния, остальное — жидкое стекло. Составу присвоено наименование SAPSHUG. Основная цель исследований состояла в определении группы огнезащитной эффективности состава при тепловом воздействии в зависимости от количества нанесенных слоев. Подготовку и испытание образцов проводили в соответствии с ГОСТ Р 53292–2009. После подготовки образцы взвешивали на электронных весах. Результаты взвешивания указаны в табл. 1.

Исходные компоненты смешивали в стеклянной емкости при помощи стеклянной палочки. Отмеренное количество диоксида кремния порционно вводили в отмеренное количество жидкого стекла. Состав перемешивали в течение 30 мин до образования однородной массы и наносили на все образцы. После высыхания образцы взвешивали. Результаты взвешивания приведены в табл. 2. Через 48 ч после нанесения одного слоя огнеупорного состава на десяти отобранных образцах кистью был нанесен второй слой состава. Образцы после нанесения одного и двух слоев состава показаны на рис. 1.

**Таблица 1. Масса образцов до испытания**

Номер образца	Масса образца до нанесения одного слоя, г	Масса образца после нанесения двух слоев, г
2	119,67	108,52
3	121,41	112,03
4	120,85	112,41
5	122,54	109,61
6	120,96	111,04
7	119,34	110,73
8	119,83	109,86
9	122,64	108,97
10	121,08	110,51

**Таблица 2. Масса образцов после нанесения одного и двух слоев огнеупорного состава**

Образцы, покрытые одним слоем			Образцы, покрытые двумя слоями		
номер образца	масса образца, г		номер образца	масса образца, г	
	через 24 ч	через 48 ч		через 24 ч	через 48 ч
1	130,06	129,13	1	120,31	119,58
2	127,51	125,89	2	117,77	117,06
3	129,99	128,37	3	120,89	120,08
4	129,21	128,11	4	121,58	120,91
5	130,37	129,72	5	119,36	118,64
6	128,06	126,75	6	121,01	120,13
7	126,60	125,95	7	120,11	119,36
8	126,92	125,24	8	118,94	118,02
9	131,28	130,66	9	118,03	117,25
10	131,04	129,97	10	119,96	118,92



**Рис. 1.** Образцы после нанесения одного (а) и двух слоев (б) огнеупорного состава

Таблица 3. Масса образцов до и после испытания

Образцы, покрытые одним слоем		Образцы, покрытые двумя слоями	
номер образца	масса образца*, г	номер образца	масса образца*, г
1	128,76/124,83	1	121,66/117,69
2	124,45/120,17	2	118,05/115,13
3	127,29/123,94	3	122,14/119,13
4	127,32/124,03	4	122,49/119,58
5	128,47/124,58	5	120,29/117,31
6	127,58/123,35	6	122,57/119,29
7	124,72/120,33	7	121,22/118,75
8	124,06/120,39	8	119,97/116,53
9	129,43/124,59	9	118,93/115,78
10	128,24/127,97	10	120,78/117,57

\* В числителе --- до испытания, в знаменателе --- после испытания.

Таблица 4. Потери массы испытуемых образцов

Образцы, покрытые одним слоем		Образцы, покрытые двумя слоями	
номер образца	$P_i$ , %	номер образца	$P_i$ , %
1	-2,3	1	-5,3
2	-0,4	2	-6,1
3	-2,1	3	-6,3
4	-2,6	4	-6,4
5	-1,7	5	-7,0
6	-1,9	6	-7,4
7	-0,8	7	-7,2
8	-0,5	8	-6,1
9	-1,6	9	-6,2
10	-2,4	10	-6,4
$P_{cp}$ , %	-1,63	$P_{cp}$ , %	-6,44



Рис. 2. Образцы после испытания

Через 48 ч после нанесения второго слоя состава все образцы взвешивали. Масса образцов до и после испытания приведена в табл. 3.

Некоторые образцы после испытания показаны на рис. 2. Огнеупорный состав, которым покрывали образцы, при воздействии высокой температуры вспучивается, сдерживая тем самым распространение огня и повышение температуры.

Потери массы испытуемых образцов  $P_i$ , %, определяли в соответствии с ГОСТ Р 53292–2009, результаты приведены в табл. 4.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснованный состав огнеупорного покрытия для древесины включает 5,5–6,5 % диоксида кремния, остальное — жидкое стекло. Состав прошел испытания по стандартной методике на деревянных образцах. При этом потери массы

каждого образца не превышали 9 %, что позволяет отнести предлагаемый огнеупорный состав к группе I огнезащитной эффективности. Применение состава не вызовет затруднений с точки зрения доступности и стоимости исходных компонентов.

### Библиографический список

1. **Корольченко, А. Я.** Средства огнезащиты : справочник / А. Я. Корольченко, О. Н. Корольченко. — М. : ПожНаука, 2006. — 258 с.
2. **Афанасьев, С. В.** Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий : монография / С. В. Афанасьев, В. М. Балакин. — Самара : Изд-во СамНЦ РАН, 2012. — 38 с.
3. **Макишев, Ж. К.** Огнестойкость деревянных конструкций с длительным сроком эксплуатации / Ж. К. Макишев, А. Б. Сивенков // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 3. — С. 34–44.

4. **Белых, С. А.** Разработка состава и способа получения огнезащитного материала для древесины на основе силикатнатриевых композиций / С. А. Белых, Ю. В. Новоселова // Системы. Методы. Технологии. — 2015. — № 4 (28). — С. 124–132.

5. **Полищук, Е. Ю.** Нормативные требования к огнезащите древесины и экспертная оценка ее качества / Е. Ю. Полищук, А. Б. Сивенков, Е. П. Бирюков // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. — 2016. — № 2. — С. 77–80.

6. **Белых, С. А.** Обоснование выбора сырьевых компонентов при получении огнезащитного материала для древесины на основе жидкого стекла / С. А. Белых, Ю. В. Новоселова // Избранные доклады II международной научной конференции «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2015)». — Томск: Томский гос. архитектурно-строительный ун-т, 2016. — С. 183–188.

7. Пат. 2272057 Российская Федерация, МПК С 09 D 133/00, С 09 D 5/18, С 09 K 21/14. Состав для получения огнезащитных покрытий / Назаренко В. А., Костилов С. В., Симаков С. Ф., Андреев С. В. — № 2004125101/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006, Бюл. № 8.

8. Пат. 2379322 Российская Федерация, МПК С 09 D 183/04, С 09 D 183/06, С 09 D 5/18, С 09 D 5/14. Композиция для огне- и биозащиты древесины / Катанаев А. И., Миргазитова Р. С. — № 2008130264/04; заявл. 21.07.2008; опубл. 20.01.2010, Бюл. № 2.

9. Пат. 2467040 Российская Федерация, МПК С 09 D 005/18, С 09 K 021/02, С 09 K 021/00, С 09 D 001/06, С 04 В 028/26. Сырьевая смесь для огнезащитного покрытия / Васильевская Н. Г., Енджиевская И. Г., Слакова О. В., Авсиевич И. П. — № 2011141404/05; заявл. 12.10.2011; опубл. 20.11.2011, Бюл. № 32.

10. Пат. 2458951 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/18, В 82 В 1/00. Состав для огнезащитного покрытия с использованием наноксида алюминия / Петров В. В., Тютина Е. А., Шпилева А. А., Захарова Н. В., Бердников Н. В., Денисенко Д. С., Грачева О. А. — № 2011109969/05; заявл. 16.03.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23.

11. Пат. 2458964 Российская Федерация, МПК С 09 K 21/14, С 09 D 163/02, С 08 K 13/02. Состав для получения огнезащитного покрытия / Годунов И. А., Кузнецов Н. Г., Овчинников В. Н., Авдеев В. В. — № 2011112300/05; заявл. 31.03.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23.

12. Пат. 2499809 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/18, С 04 В 14/42. Состав для изготовления огнезащитного покрытия / Емельянова О. Н.,

Кудрявцева Е. П., Большакова А. Н., Санду Р. А. — № 2012133432/05; заявл. 06.08.2012; опубл. 27.11.2013, Бюл. № 33.

13. Пат. 2523825 Российская Федерация, МПК С 09 K 21/04, С 01 В 25/38. Огнезащитный состав и способ его получения / Миронович И. М., Луговская Н. И. — № 2011132974/05; заявл. 08.08.2011; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21.

14. **Анохин, Е. А.** Пожарная опасность ограждающих деревянных конструкций с длительным сроком эксплуатации / Е. А. Анохин, Е. Ю. Полищук, А. Б. Сивенков // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 10. — С. 30–40.

15. **Зыбина, О. А.** Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях / О. А. Зыбина, И. Е. Якунина, О. Э. Бабкин [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 12. — С. 30–33.

16. **Кулаков, В. С.** Снижение пожарной опасности деревянных строительных конструкций способом глубокой пропитки древесины огнебиозащитным составом КСД-А (МАРКА 1) / В. С. Кулаков, Н. Н. Крашенинникова, А. Б. Сивенков [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 3. — С. 31–38.

17. **Недвига, Е. С.** Способы защиты строительных конструкций от огневого воздействия / Е. С. Недвига, К. И. Соловьева, С. С. Киселев // Молодой ученый. — 2015. — № 24. — С. 127.

18. Жидкое стекло [сайт информ.-правовой компании]. — [М., 2021]. — Режим доступа: <https://stroitelinfo.ru/zhidkoe-steklo-primenenie-vidy-svoystva>.

19. **Давыденко, Н. В.** Повышение водостойкости жидкого стекла, применяемого в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных костросоломенных плит / Н. В. Давыденко, А. А. Бакатович // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Серия Ф. Строительство. Прикладные науки. — 2015. — № 8. — С. 71–75.

20. Диоксид кремния [сайт информ.-правовой компании]. — [М., 2021]. — Режим доступа: [http://chemistlab.ru/publ/k/kremnija\\_dioksid/10-1-0-605](http://chemistlab.ru/publ/k/kremnija_dioksid/10-1-0-605).

21. **Архипов, В. А.** Влияние двуоксида кремния на характеристики горения смесевых композиций / В. А. Архипов, Т. И. Горбенко, Б. В. Певченко, Л. А. Савельева // Химическая физика и мезоскопия. — 2014. — Т. 16, № 2. — С. 177–183. ■

Получено 01.03.21

© А. П. Савельев, М. Н. Чугунов, С. А. Еналеева, И. Н. Кравченко, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## ИССМС 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ И КОМПОНЕНТАМ

7–8 февраля 2022 г. Амстердам, Нидерланды



[www.waset.org](http://www.waset.org)

# 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 резюме и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

## 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. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. 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 present 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 format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Exel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. 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.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

### - Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### - Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- DataCite <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

### • List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### • Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

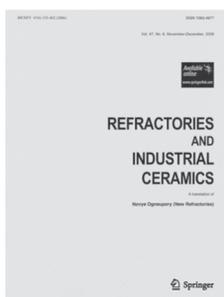
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• DataCite <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

## ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

УДК 666.76.001.8:339.9

**МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В 2021–2025 гг.**

Указаны мировые тенденции развития производства огнеупоров: перспективы развития, проблемы. Приведены особенности развития огнеупорного производства в Китае и Индии, а также ведущие мировые производители огнеупорной продукции.

**Ключевые слова:** производство огнеупоров, мировой рынок огнеупоров, удельный расход огнеупоров, фрагментирование рынка, глобализация, конкуренция, ценовая политика, защита окружающей среды.

**М**ировой рынок огнеупоров в 2020 г. оценивался в 23,2 млрд долл. США. По прогнозам, объем рынка к 2025 г. достигнет 27,4 млрд долл. США при среднегодовом темпе роста 3,4 % в период с 2020 по 2025 год. Рынок будет иметь умеренный рост из-за все более широкого применения технологических достижений и повышения спроса на огнеупоры в Азиатско-Тихоокеанском регионе и Европе. Растущее использование огнеупоров и стимулирование развития рынка огнеупоров будут обеспечены ожидаемым ростом объема строительства. Лидером рынка будет являться сегмент черной металлургии, на которую будет приходиться около 60 % рынка в стоимостном выражении.

На Азиатско-Тихоокеанский регион в 2020 г. приходится самая большая доля рынка огнеупоров — 68 %. Рост потребления огнеупоров в черной металлургии, производстве цемента и стекольной промышленности в таких странах, как Китай, Япония, Индия, Южная Корея, а также в Австралии приводит к увеличению спроса на огнеупоры в Азиатско-Тихоокеанском регионе на 3,3 % в год.

На рынке огнеупорных материалов в течение 2021–2025 гг. ожидается рост объема производства на 9,23 млн т при среднегодовом темпе роста почти 4 % [1]. Основными драйверами роста огнеупорного рынка в перспективе являются:

– рост развития инфраструктуры в развивающихся странах. Растущая урбанизация и

индустриализация, особенно в странах с развивающейся экономикой, таких как Индия и Китай, привели к значительным инвестициям в строительство жилых и коммерческих зданий. К 2030 г. мировой строительный рынок вырастет на 85 % до 15,55 трлн долл. США. При этом на три страны (Китай, Индия и США) будет приходиться 57 % мирового роста. Ожидается, что рост строительства в этих странах также будет стимулировать стекольную промышленность, что, в свою очередь, будет влиять на спрос на огнеупоры [1];

– растущий спрос на высококачественные огнеупоры со стороны черной металлургии. Новой тенденцией является применение металлургами «зонной огнеупорной футеровки», при которой для разных зон футеровки тепловых агрегатов используются в службе правильно подобранные для конкретной зоны виды огнеупоров. При этом для продления срока службы футеровки вместо их полной замены используют недорогие огнеупорные массы для ремонта. Такое решение увеличивает рыночные возможности для производителей торкрет-смесей и масс по сравнению с производителями дорогих формованных изделий.

В динамике развития огнеупорного рынка есть определенные проблемы:

– наличие монополии Китая на поставку огнеупорного сырья;

– чрезмерная зависимость огнеупоров от черной металлургии;

– обязательность соблюдения требований экологии и возрастание проблем защиты окружающей среды, из-за которых возникают ограничения на использование огнеупоров.

На рынке огнеупоров появились следующие тенденции:

1. *Повышение мирового спроса на огнеупоры.* Увеличение объема выплавки и цен на сталь и



В. А. Кононов  
E-mail: kvant2404@mail.ru

цветные металлы требует качественных огнеупоров. Рост объема производства стекла, керамики, цемента, кирпича также стимулирует спрос на огнеупоры.

2. *Усиление влияния инфраструктуры.* Развивающиеся страны (Китай, Индия, Бразилия и др.) вкладывают огромные средства в крупномасштабные инфраструктурные проекты. Промышленность в этих странах растет высокими темпами, способствуя стимулированию рынка огнеупоров.

3. *Появление новых видов ограничений.* Ограничения по экологии и требования по снижению удельного расхода огнеупоров заставляют потребителей использовать новые огнеупоры, которые должны снизить не только удельный расход до 5 кг/т стали, но и обеспечить экологические нормативы. В Китае создан безуглеродный экологически чистый магниезиальный огнеупорный кирпич на высокотемпературном композитном керамическом связующем.

4. *Фрагментирование рынка огнеупоров.* Общий объем рынка огнеупоров около 49,86 млн т и рынок поставок в настоящее время значительно фрагментированы. Доля 15 крупнейших игроков составляет около 20 % рынка. Между этими игроками существуют незначительные различия в годовой выручке, и их конкуренция способствует нормализации цен на огнеупоры.

5. *Обеспечение лидерства за счет наличия технологических достижений у поставщиков огнеупоров.* Некоторые из этих достижений используются для улучшения технологии изготовления огнеупоров, другие — для улучшения стойкости конечного продукта у потребителя. Последние технологические достижения позволили свести к минимуму вредное воздействие отрасли на окружающую среду. Появились приоритетные достижения, которые являются общими для отрасли. Поставщики со стабильной научно-исследовательской базой опережают своих конкурентов.

6. *Снижение количества новых совместных предприятий в КНР и сокращение продажи лицензий китайским предприятиям.* Оказалось, что после приобретения лицензии или создания СП в КНР новые технологические решения быстро осваивают многие китайские фирмы, не связанные с покупкой лицензии или совместным производством.

7. *Снижение процесса глобализации огнеупорного рынка.* В последние годы снижается процесс глобализации огнеупорного рынка несмотря на то, что половина лидеров огнеупорного рынка (RHIM, Vesuvius, Saint-Gobain, Imerys и др.) являются представителями глобальных структур. Все эти компании работают в Китае и Индии. В 2017 г. только RHI Magnesita получила выручку в размере 121 млн евро в Китае. Благодаря глобализации потребители огнеупоров

диктуют свои условия на рынке. В большинстве стран начали учитывать негативные последствия от процессов глобализации: неравномерность распределения преимуществ от глобализации, контроль экономики со стороны других стран и др. При глобализации происходит рост социально-экономического расслоения общества (обнищание основной массы населения, невостребованность работников с низкой квалификацией, рост безработицы и падение доходов). Иностраный капитал в виде инвестиций представляет угрозу для национальной экономики в связи с его способностью быстро возникать или исчезать из любой страны. Поэтому Китай и Индия принимают меры по ограничению своего рынка от влияния глобализации (повышенные пошлины, ужесточение условий вывоза капитала, отмена льгот и др.) [2].

## ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ОГНЕУПОРОВ В КИТАЕ

В Китае насчитывается более 2000 производителей огнеупоров, имеющих годовой доход более 20 млн юаней. На китайском рынке из-за низкого входного барьера существуют условия совершенной конкуренции. По данным Китайской ассоциации производителей огнеупоров, совокупная выручка десяти крупнейших предприятий огнеупорной промышленности составляет менее 20 % общего объема выручки. В 2019 г. производство огнеупорных материалов в Китае составило 24,3 млн т, что на 3,65 % больше, чем годом ранее. Из них прессованные огнеупоры 13,4 млн т (рост на 1,05 %), огнеупоры для теплоизоляции 590 тыс. т (рост на 8,87 %) и монолитные огнеупоры 10,1 млн т (рост на 6,93 %).

Сырье определяет качество готовой продукции, и благодаря ему Китай стал основным поставщиком в мире большого объема всех видов сырья. Основные поставщики сырья для огнеупоров в Китае: Bosai Minerals, China Gengsheng Minerals и Haicheng Houying. В 2019 г. экспорт огнеупорного сырья из Китая составил 4,3 млн т, что на 5,66 % меньше уровня 2018 г., и оценивается в 1,920 млрд долл. США, что на 16,25 % меньше уровня 2018 г. Экспорт огнеупорной продукции составил 1,7 млн т (на 7,74 % меньше уровня 2018 г.) на сумму 1,6 млрд долл. США (на 14,50 % меньше уровня 2018 г.). На 11,85 % выросла цена экспортной огнеупорной продукции.

Политика Китая в отношении сырья направлена на защиту интересов китайской огнеупорной продукции. Экспорт сырья (обоженный и плавленный периклаз, огнеупорный боксит, графит и др.) ограничен и облагается высокими налогами. В КНР действуют следующие экспортные пошлины на огнеупорное сырье: периклаз 10 %, боксит 15 %, графит 20 %. В отличие от

сырья экспорт готовой продукции, изготовленной из этого сырья, не облагается налогом. Государство продает экспортные лицензии с аукциона только избранным отечественным предприятиям, причем стоимость экспортной лицензии намного превышает цену выпуска. При этом общее количество сырья, доступного для экспорта, ежегодно сокращается.

В связи с загрязнением окружающей среды Китай в последние годы ужесточил контроль над минеральными ресурсами и ограничивает добычу многих сырьевых материалов, что вызвало рост цен на огнеупорное сырье. Прибыльный бизнес позволил некоторым предприятиям в провинции Ляонин увеличить свои инвестиции в проекты по производству периклаза высокой чистоты. Однако при добыче магнезита использовались старые технологии, поэтому в Китае появились тенденции изменения технологии добычи высокосортной магнезитовой руды. Раньше добыча магнезита осуществлялась в основном без вскрыши и бедная руда с низким содержанием периклаза практически не использовалась. Сейчас богатую руду для получения периклаза с содержанием MgO более 98 % подвергают флотации для удаления SiO<sub>2</sub>. Из бедной руды с помощью обогащения производят порошки для серийных огнеупоров. Кроме технологии добычи в Китае все потребители начали более рационально использовать периклазовое сырье высокой чистоты. Потребителям рекомендуют использовать высокочистое сырье из MgO только в шлаковой зоне и в зоне цапф конвертера и сталеразливочного ковша.

Из-за возникших экологических проблем в 2018 г. в провинции Шаньдун были закрыты все предприятия, производящие графит, и это вызвало сбой в поставках огнеупоров в Европу и в Россию. Китай начал вкладывать инвестиции во многие проекты добычи графита на севере Китая (уезд Сычуань). Напротив этого месторождения в Еврейской АО РФ расположено огромное по запасам графита месторождение Союзное. Кроме того, Китай начал приобретать месторождения за пределами страны (страны Африки и др.) [3].

Одним из факторов, препятствующих стабилизации китайского рынка огнеупоров, является наличие в стране избыточных мощностей по производству огнеупоров. Эта многолетняя проблема вызывает ненужную конкуренцию и заставляет компании работать на предельном уровне, порой препятствуя повышению качества основных предприятий отрасли.

Рынок огнеупоров в Китае имеет определенную специфику:

1. Доминирование на мировом рынке огнеупоров с точки зрения потребления и производства, а также в области добычи большинства видов собственного сырья (магнезит, графит, боксит, глины и др.).

2. Возможность проведения эффективной ценовой политики и усиление собственного влияния на мировой рынок огнеупоров.

3. Наличие перспектив развития рынка огнеупоров за счет внутреннего роста в области строительства, металлургии и других отраслей экономики.

4. В стране происходит промышленная реструктуризация предприятий и в будущем намечается создание 3–5 крупных китайских огнеупорных групп, конкурентоспособных на международном уровне.

5. В 2021–2026 гг. ожидается создание и развитие новых сфер применения огнеупоров благодаря обнадеживающим правительственным инициативам государства в химической промышленности, в производстве химикатов, материалов для «зеленой» энергетики и др.

## **РАЗВИТИЕ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ИНДИИ**

Индийская огнеупорная промышленность до 2010 г. насчитывала около 100 действующих предприятий, из них 11 относились к крупным, 24 к средним, а остальные к малым. Общая мощность производства огнеупорных предприятий в Индии составляет около 2 млн т, загрузка предприятий отрасли составляет 60–80 % общей мощности. Огнеупорная промышленность является сильно фрагментированной отраслью, в которой только 16–17 предприятий имеют значительный потенциал развития. Наиболее важные компании огнеупорного рынка Индии: Orient Abrasives, Frontline Corp., Maithan Ceramic, Visha Vishal Engineering, OCL India, Tata Refractories, IFGL Refractories, Raasi Refractories, Carborundum Universal, Shree Natural Ceramic и Clasil Refractories.

Жесткая конкуренция внутри страны и конкуренция с китайскими производителями вынуждают предприятия работать с низкой рентабельностью. Огнеупорная отрасль страдает из-за экономических кризисов, неравномерного распределения сырья и зависимости от черной металлургии. Чтобы уменьшить влияние этих факторов, в стране используются следующие стратегии развития отрасли:

► консолидация посредством слияний и поглощений;

► вертикальная интеграция с приобретением запасов полезных ископаемых;

► предложение клиентам полного огнеупорного решения (подбор огнеупора, монтаж футеровки и т. д.). Это позволяет снизить удельный расход огнеупоров, который пока составляет около 27 кг/т в сталелитейной промышленности, 1,7 кг/т в цементной и 5,5 кг/т в стекольной.

Основные проблемы индийской огнеупорной промышленности:

1. Наличие китайских конкурентов с их дешевой продукцией.
2. Производители огнеупоров в ценовой политике значительно зависят от поставщиков сырья и производителей стали.
3. Нестабильность цен на сырье, топливо и энергию.
4. Отсутствие квалифицированной рабочей силы.
5. Слабый уровень маркетинга и учета индивидуальной специфики и потребностей клиентов.

6. Несоответствие спроса и предложения.

В Индии разработаны новые технологии, к которым относятся:

- пропитка изделий корундового состава наноразмерными частицами диоксида кремния;
- использование периклазошпинелидных изделий на основе синтетического оксида магния для футеровки вращающейся печи.

Ожидается, что Индия продемонстрирует среднегодовой рост 5,5 % на мировом рынке огнеупоров в течение 2021–2025 гг.

### ВЕДУЩИЕ МИРОВЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ ОГНЕУПОРОВ

Мировое огнеупорное производство является резко фрагментированным. Практически треть рынка (37 %) занимают китайские компании, которые в основном обеспечивают огнеупорами свой национальный рынок (см. рисунок). Ведущим игроком мирового огнеупорного рынка, контролирующим 15 % рынка, является Группа RHI Magnesita. Есть еще 4–6 компаний, работающих в определенных сегментах рынка и занимающих около 20 % рынка. К ним относятся: Vesuvius 10 %, Krosaki-Harima и Shinagava по 4 %, Saint-Gobain 3 % и др. Большое значение имеют региональные компании, контролирующие 15 % рынка. К ним относятся: Imerys, Morgan Advanced Materials, Chosun Refractories, Группа «Магнезит», Refratechnic и др. Небольшие локальные компании (100–200) разных стран контролируют 13 % рынка.

К ведущим огнеупорным компаниям мира относятся:



### Компания RHI Magnesita (RHIM)

является мировым лидером в производстве огнеупоров. Огнеупорные изделия, поставляемые компанией, используются в большинстве высокотемпературных промышленных процессов во многих отраслях экономики. Предприятия RHIM расположены в 32 промышленных центрах 15 стран, численность персонала составляет 14 тыс. человек. RHIM имеет 10 сырьевых площадок, расположенных на четырех континентах, и более 10 тыс. потребителей. RHIM занимает лидирующее положение на мировом рынке огнеупоров: в Европе — 30 %, в Северной Америке — 30 %, в Южной Америке — 70 % (благодаря слиянию с партнером (Magnezita), в России и странах СНГ — 10 %, в Индии — 20 %, в Китае — 2 % и в странах Азии — 7 %.

RHIM в своей деятельности учитывает следующие факторы:

1. Тенденции долгосрочного роста рынка огнеупоров, связанные с урбанизацией, глобализацией, роботизацией и индустриализацией экономики.
2. Новые факторы в развитии металлургии и промышленности.
3. Влияние глобального климата на устойчивое развитие экономики.
4. Фактор предполагаемого увеличения в мире к 2050 г. численности среднего класса населения до 3–4 млрд человек.
5. Учет тенденций снижения удельного расхода огнеупоров в основных сегментах огнеупорного рынка и достижение следующих результатов: производство стали 10–15 кг/т, производство цемента 1 кг/т, производство стекла 4 кг/т, производство алюминия 6 кг/т, производство меди 3 кг/т.

Основные стратегические отличия RHIM от своих конкурентов:



Доля ведущих фирм на мировом рынке огнеупоров

1. Компания RHIM удерживает на рынке техническое лидерство, привлекая для его развития более 480 ведущих экспертов из 90 стран.

2. Поставка полного набора продуктов для футеровки тепловых агрегатов в разных отраслях.

3. Способность с помощью поставленных огнеупоров снизить стоимость их эксплуатации у потребителя.

4. Разработка системы долгосрочного партнерства с клиентами с целью постоянного повышения эффективности их взаимодействия.

5. Снижение воздействия производственной деятельности на окружающую среду.

6. Разработка системы использования переработанных огнеупоров.

В сырьевом секторе внедряются современные технологии и на эти цели в 2022 г. выделяется более 40 млн евро.

RHIM пытается наладить бизнес в России. В Красноярском крае компания планирует инвестировать в проект 250–300 млн евро для разработки месторождения магнетитов и построить завод по производству плавленного периклаза и изделий на его основе. Кроме того, RHIM со своей дочерней фирмой Interstor внедрила на 17 металлургических предприятиях современные шибберные затворы конструкции CS и S и обеспечивает поставки изделий для разлива стали.



**Компания Vesuvius** (Великобритания) является одним из мировых лидеров в производстве керамики и огнеупоров для металлургии. В настоящее время в компании работают более 10 тыс. сотрудников. Компания имеет 75 производственных предприятий в 40 странах мира (в США, Великобритании, Китае, Индии, Канаде, Франции и др.).

Vesuvius активно работает на рынке огнеупоров в Индии. Она успешно конкурирует с компанией RHIM в этой стране и уже построила несколько современных заводов. В Калькутте производятся огнеупоры для непрерывной разлива стали, плиты для шибберных затворов и продувочные фурмы. В Вишакхапатнаме производят бетонные монолитные изделия, в Мехсане — тигли для цветной металлургии, в Салеме — массы и изделия для разлива стали.

Vesuvius действует в России, поставляя футеровку, изделия для МНЛЗ и др. На шести металлургических предприятиях России компания внедрила свои шибберные затворы типа LG21–LG24.



**Компания Saint-Gobain (Сен-Гобен)** — мировой лидер в создании комфортного пространства для проживания, работы и

отдыха человека и входит в ТОП-100 крупнейших промышленных корпораций мира. В состав Saint-Gobain входят 1000 компаний из 68 стран с численностью персонала более 180000 сотрудников. Объем продаж в 2018 г. составил 41,8 млрд евро. Компания имеет 4 исследовательских центра во Франции, Китае, Индии и США, и в каждом центре работают около 300 сотрудников.

Кроме строительства Saint-Gobain имеет другие приоритеты развития: огнеупоры для производства стекла, абразивные материалы, керамика для нефтехимии, производство пропантов для добычи нефти, огнеупорные порошки из ZrO<sub>2</sub> и др.

Дочерняя фирма SEFPRO является мировым лидером в разработке инновационных решений и производстве плавленных бадделеитокорундовых огнеупоров для стекольной промышленности. Дочерняя фирма Norton является лидером в производстве абразивов, предлагающим высокотехнологичные и экономичные решения для абразивной обработки во всех сегментах промышленного рынка.

Saint-Gobain NorPro является лидером в области производства керамических изделий для нефте- и газоперерабатывающей промышленности, одним из основных поставщиков носителей катализаторов на основе оксида алюминия, титана, циркония, оксида кремния и карбида кремния. Эта фирма является вторым в мире производителем пропантов, которые используются в технологии увеличения добычи нефти. Более 30 лет Saint-Gobain ZirPro производит керамические порошки и микрогранулы на основе диоксида циркония (Zirblast®, Microblast® и Zirshot®) и алюмоциркониевые зерна (ZF®, ZS®, Stoneblast®), которые используются для струйной обработки металла.

В настоящее время в России работают более 1800 сотрудников Группы Saint-Gobain. Объем продаж в 2018 г. составил 200 млн евро. За время 20-летней деятельности в России общий объем инвестиций Группы в российскую экономику превысил 400 млн евро.



**Компания Krosaki-Harima** существует более 100 лет (с 1919 г.) и играет в Японии

жизненно важную роль в черной и цветной металлургии, цементной, стекольной и в других отраслях промышленности. Объем внутреннего рынка огнеупорных материалов Японии составляет более 20 млрд иен, и Krosaki-Harima занимает около половины рынка.

Krosaki-Harima поставляет весь спектр высококлассных огнеупорных материалов для цементной промышленности в 32 страны (Испания, Франция, Германия, Египет, Бразилия, Индия и др.), имеет совместные предприятия во многих

странах (Тайвань, Нидерланды, Испания, США, Индия, Китай и др.). Корпорация Krosaki-Narima создала совместное предприятие с индийским производителем шибберных затворов и огнеупоров — фирмой IFGL и лидирует в этой нише на растущем рынке огнеупоров в Индии. В России Krosaki Narima активно работает с Группой «Сибпроект», они совместно предлагают японские качественные огнеупоры для цементной промышленности и металлургии.

Недавно Krosaki-Narima создала новый огнеупорный материал Fanon для футеровки сталеплавильных агрегатов. Новый огнеупор имеет высокую стойкость к воздействию высоких температур — в 1,5–2 раза больше, чем стойкость традиционных периклазоуглеродистых материалов. Причем теплопроводность материала на 50–80 % ниже, чем у серийных ПУ-изделий. Материал Fanon содержит углерод с особой наноструктурой, что позволяет иметь более низкое содержание углерода в составе шихты и получить лучшие свойства. Стоимость разработанного нового материала на 40–50 % выше, чем у традиционных изделий, но Krosaki-Narima активно продвигает эту продукцию на рынке Японии.

 SHINAGAWA REFRACTORIES

**Компания Shinagawa Refractories** создана в 1875 г. и выпускает все виды современной огнеупорной продукции: формованные периклазоуглеродистые изделия, монолитные футеровки, изделия для МНЛЗ, керамические волокна, мультифункциональные адсорбенты, различные связки и т. д. В компании работает около 5000 человек. Shinagawa Refractories оказала большое влияние на развитие огнеупорной отрасли Китая, имеет предприятия в Китае, Индии, Австралии.



**Компания Imerys S. A.** — французская международная компания, специализирующаяся на добыче и

переработке промышленных минералов. Головной офис компании находится в Париже. Imerys имеет представительства в 50 странах и в 2017 г. насчитывала более 18300 сотрудников, работающих в более чем 250 промышленных предприятий и на 130 рудниках, добывая около 30 различных минералов.

Imerys располагает 16 производственными площадками в шести странах Европы, Северной Америки, Африки и в Китае, предлагает самый полный набор огнеупорного сырья. В 2019 г. выручка составила 4,4 млрд евро, прибыль 439 млн евро. Компания эффективно работает в Австралии, Индонезии, Тайване, Японии, Филиппинах, Южной Корее, Сингапуре, Малайзии и в других странах.

Высокоглиноземистое сырье Imerys перерабатывается и измельчается в США на заводе в Андерсонвилле (штат Джорджия). Кроме того, компания продает плавленный и сферический оксид алюминия. Чистый муллитовый порошок производит подразделение Imerys Fused Minerals. В Теннесси (США) создан завод по производству плавленных MgO и SiO<sub>2</sub>.

Imerys является мировым лидером в производстве специальных продуктов на минеральной основе:

- порошков, смесей и масс для керамических изделий, материалов для непрерывной разливки стали, монолитных огнеупоров и т. д.;
- синтетических минералов (синтетический графит, диоксид циркония и др.);

Imerys S. A. занимает первое место в мире по поставке алюмосиликатных минералов для производства огнеупоров и ежегодно реализует более 1 млн т продукции.



**Компания Morgan Advanced Materials** (Великобритания) основана в 1856 г.

В 104 офисах Morgan Advanced Materials работают 7500 сотрудников, годовой доход компании в 2019 г. составил 1,05 млрд фунтов стерлингов. Morgan Advanced Materials специализируется на разработке и производстве материалов на основе углерода, а также оксидных и бескислородных керамических материалов.

Технологии Morgan Advanced Materials применяются в глобальных масштабах благодаря сотрудничеству компании с мировыми лидерами. Продукция дочерней фирмы Morgan Thermal Ceramics используется всеми 20 ведущими мировыми производителями стали. Производимые фирмой теплоизоляционные керамические волокна используются в металлургии благодаря своим тепловым характеристикам, малой массе и устойчивости к смачиванию.

В 2005 г. в России на базе Сухоложского огнеупорного завода, который является одним из крупнейших производителей волокнистых муллитокремнеземистых материалов и изделий в России, было создано совместное предприятие Морган Термал Керамикс Сухой Лог. После реконструкции завода в 2016 г. мощность линии по производству волокна была увеличена от 3000 до 5000 т/год. Кроме того, построена линия по выпуску рулонных материалов и освоен выпуск готовых к установке модульных блоков из керамического волокна в комплекте с анкерными креплениями разной конфигурации.



**Компания Chosun Refractories** (Республика Корея). Компания, основанная в 1947 г., является

ведущим предприятием Кореи в области огнеупоров. Chosun Refractories производит для металлургии практически все виды огнеупорных материалов и изделий. Chosun Refractories использует около 450 неформованных масс и смесей, в числе которых разработанные Боровичским комбинатом огнеупоров алюмосиликатные и высокоглиноземистые массы BORCAST с содержанием  $Al_2O_3$  от 42 до 90 %. Предприятие практикует закупку неформованных материалов от ведущих фирм (Calderys, Morgan и др.) с последующей организацией их производства, производит для корейской металлургии все виды огнеупоров, а также ответственную продукцию (плиты для шибберных затворов, продувочные фурмы, изделия для МНЛЗ и др.).



**Группа «Магнезит»** является вертикально интегрированной компанией

с полным циклом производства огнеупорных материалов, активно использующей инновационные инженеринговые решения.

На предприятиях компании, расположенных в семи странах мира, работают более 8000 высококвалифицированных сотрудников, которые ежегодно производят около 1000 марок огнеупорной продукции, отвечающей международным стандартам качества. Торговый оборот превышает 27 млрд руб. Группа «Магнезит» является единственной российской компанией, которая входит в TOP-10 признанных мировых лидеров огнеупорной отрасли.

Компания основана в 1900 г. в г. Сатка Челябинской обл. В настоящее время в состав Группы входят Кыштымский огнеупорный завод (Челябинская обл.), предприятие «Сибирский Магнезит», Раздолинский периклазовый завод (Красноярский край). В 2019 г. в Сатке был создан завод плавящих огнеупоров. В Донецкой Народной Республике был приобретен Пантелеймоновский огнеупорный завод. К зарубежным активам предприятия относятся заводы в Китае (Liaoning Dalmond Refractories Co., Ltd, совместное предприятие с компанией Nanfang), завод в Германии «Файерфёст Зигбург», компания Slovmag в Словакии и др. Создано также совместное российско-германское предприятие «Магнезит-Интокаст-Сатка» по выпуску неформованных огнеупоров [4].

Группа «Магнезит» — крупнейший отечественный производитель огнеупорной продукции. Партнерами Группы являются более 1200 компаний, в том числе крупнейшие предприятия черной металлургии: Магнитогорский металлургический комбинат, Северсталь, Западно-Сибирский металлургический комбинат, Миттал Стил Кривой Рог и др. Группа «Магнезит» поставляет высококачественные огнеупоры на предприятия цветной металлургии (ГМК «Норильский Никель», «Уралэлектромедь» и др.).

Группа расширяет сотрудничество с крупнейшими производителями огнеупоров и реализует с ними совместные проекты (Intocast AG — создание СП по производству неформованных материалов, Wuxi Nanfang Dalmond Refractories — производство изделий для МНЛЗ, фирма Knolinger (Германия) — шибберные затворы и изделия и др.).

В состав группы входит Центр технологических разработок, в котором трудятся более 150 высококлассных специалистов.

Группа Магнезит является единственным на территории России и стран СНГ производителем плотноспеченного периклазового клинкера. В технологии получения этих порошков используются шахтная и многоподовая печи с инвестициями более 2,3 млрд руб. Группа Магнезит внедрила самую мощную в мире высокотемпературную шахтную печь производительностью 80 тыс. т продукции в год. Новый агрегат не имеет аналогов в мире [5].



**Компания Refratechnik**

имеет штат около 5000 человек, является ведущим

предприятием ЕС по поставке огнеупорных изделий для цементной промышленности. Эти изделия практически не содержат хромовой руды. Для металлургии разработаны изделия марки MACARBON® со связующим на искусственной фенольной смоле. Это свидетельствует о внимании фирмы к защите окружающего мира и человека. Refratechnik производит периклазовые (без оксида хрома) изделия, а также высокоглиноземистые и шамотные изделия.

Refratechnik ежегодно поставляет свою продукцию в Россию и другие страны СНГ уже более 25 лет. Ряд построенных за последние годы цементных заводов использует огнеупорные материалы фирмы Refratechnik Cement («Новоросцемент», «Сухоложскцемент», филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в Стерлитамаке, «Мордовцемент», «Ульяновскцемент», «Подольский цемент» и др.).

Refratechnik разработала новую технологию сушки огнеупоров на основе низкоцементных масс. По этой технологии производят монолитные изделия нового поколения Nanobond и их сушку с высокой скоростью разогрева (50–100 °С/ч). Поскольку на практике ремонт футеровки часто проводится в экстремальных условиях, это позволяет снижать энергетические затраты на ремонт футеровки у потребителя в условиях ограниченного времени.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Рынок производства огнеупоров постепенно выходит из кризиса, связанного с коронави

русом, и в период 2021–2025 гг. ожидается его ежегодный рост на 3,4 %.

2. Драйверами роста будут являться страны Азиатско-Тихоокеанского региона (Китай, Индия, Япония, Корея и др.), а также отрасли строительства, создания инфраструктуры, производства стекла и цемента.

3. Обозначились основные тенденции снижения удельного расхода огнеупоров в основных сегментах огнеупорного рынка: в производстве стали на 7–10 кг/т, производстве цемента на 1 кг/т, производстве стекла на 2–4 кг/т, производстве алюминия на 6 кг/т и производстве меди на 3 кг/т.

4. В Китае намечается реструктуризация предприятий с созданием 3–5 крупных китайских огнеупорных групп, конкурентоспособных на международном уровне.

5. Одним из отрицательных факторов деятельности китайской огнеупорной отрасли считается наличие избыточного количества предприятий, влияющих на снижение их рентабельности.

6. Большинство ведущих участников огнеупорного рынка уже вкладывает большие средства в снижение выделения CO<sub>2</sub> в процессе своей деятельности.

#### Библиографический список

1. [https://www.reportlinker.com/p04405231/?utm\\_source=GNW](https://www.reportlinker.com/p04405231/?utm_source=GNW).
2. <https://www.beroeinc.com/category-intelligence/refractories-market>.
3. **Кононов, В. А.** Графит: рынок, добыча, свойства, применение / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — 2021. — № 1. — С. 3–10.
4. **Кононов, В. А.** Размышления о кризисе в огнеупорной промышленности / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — № 3. — 2014. — С. 75–86.
5. **Кононов, В. А.** Состояние металлургии и огнеупорной отрасли в период коронавируса / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — 2021. — № 1. — С. 1–8. ■

Получено 14.07.21  
© В. А. Кононов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## Тесна 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г.

г. Римини, Италия

**Tecnargilla** будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. Tecnargilla, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с Acimas, меняет свое название на **Тесна**.



#### Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

<https://en.tecnaexpo.com/>

## ABSTRACTS

UDC 666.762.1:669.183.579

### **The mechanism of destruction of the coke oven gas cupola lining under the influence of alkalis and fluorine. Part 2**

Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Sidorina E. A., Zemlyanoy K. G. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 3–6.

Specimens of chamotte refractory after service in the mine and in the hearth of a coke oven gas cupola during melting of cast iron with spheroidal graphite using carbonaceous wastes of aluminium electrolysis production as a reductant are investigated. It was found that during the operation of the fireclay refractory, its structure changes under the influence of corrosion factors specific to each zone of the cupola. Refractory silicates (glass phase, quartz) primarily interact with corrosives. Secondary mullitization during the operation of the refractory is very active, which is associated with the mineralizing effect of fluorine-containing vapours of the furnace atmosphere. In the hearth, the refractory is subjected to mechanical loads exceeding the ultimate compressive strength of the refractory and chemical loads from the metal melts and low-base slag. As a result, the refractory in the hearth lining is destroyed first mechanically and then chemically, dissolving from the contact surface in the low-base slag. The glass phase of the products is impregnated with iron oxides with the reduction of the latter in the structure of the refractory under the influence of the furnace atmosphere. Ill. 2. Ref. 3. Tab. 3.

**Key words:** coke oven gas cupola, lining, aluminosilicate products, corrosion resistance, mullite formation.

UDC 697.343:662.998]:66.047.75

### **An innovative way of active thermal protection of pipelines for moving hot bulk materials and cylindrical apparatus**

Davydov S. Ya., Makarov V. N., Kozhushko G. G., Makarov N. V., Ugolnikov A. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 7–11.

The temperature regimes of the walls of pipeline pneumatic transport for moving hot bulk materials and cylindrical apparatus in the form of tubular rotary kilns are considered. A feature of the proposed active thermal protection of the walls of pipeline pneumatic transport and cylindrical apparatuses is that the cooling agent moves along the screw around their surfaces due to the thermal vortex effect of the «tornado». A mathematical model for reducing the temperature of the fluid medium and the walls of the cylindrical apparatus has been built. Ill. 4. Ref. 11.

**Key words:** wall of pipeline transport, cylindrical devices, hot bulk material, cooling agent.

UDC 66.041.55:[621.74.04:666.193.03

### **Passing furnaces for heat treatment of stone products to gas heating**

Matyukhin V. I., Fokin S. N., Matyukhina A. V., Yamshanova N. V., Kiselev E. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 12–16.

The final formation of quality indices of stone samples takes place at the stage of heat treatment in heating furnaces consisting of two tunnel furnaces: drying and calcining for preparation of casting equipment for filling with liquid

melt and crystallization and tempering for relieving internal stresses in the structure of castings. To transfer the electric drying and calcining furnace to gas heating, it is necessary to install: six high-speed burners of the Vortex 25 SV-5 type, inlet and outlet vestibules, gas extraction from the furnace, a recuperator for heating air for combustion and an air duct system. In the crystallization zone, it is necessary to reduce the height of the arch to 100 mm from poured products with uniform placement of electric heaters along the entire length of the zone, and install additional thermal insulation from fibrous tile materials with a thickness of at least 50 mm on the outer surface of the crystallization zone. In the annealing zone, cold air is supplied from a separate fan with a flow rate of up to 1400 m<sup>3</sup>/h at a pressure of at least 421,49 Pa through a transverse manifold and eight distributed tuyeres with cutoff vanes. Such a change in the design of the tunnel furnace complex, while maintaining the quality of the obtained products, is accompanied by a more efficient use of heat with the possibility of increasing the thermal efficiency by 3,28 times, increasing the total energy consumption by 22,58 % and creating an additional volume of discharged gases of not more than 4000 m<sup>3</sup>/h with a temperature of not more than 150 °C. Ill. 1. Ref. 4. Tab. 2.

**Key words:** stoneware, drying-calcining and crystallization-dispensing tunnel furnaces, combined heating, thermal efficiency, power consumption.

UDC 666.974.2:666.76

### **Cement-free refractory concretes. Part 12-2. HCBS and ceramic concretes of siliceous compositions**

Pivinskii Yu. E., Grishpun E. M., Gorokhovskii A. M., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 17–30.

Steel-pouring quartz refractories with a ceramic concrete structure, produced by JSC Dinur, are characterized by low porosity, high heat resistance and durability in service. In the process of comparative factory tests at NTMK and NLMK with similar corundum-graphite products from Vesuvius, quartz nozzles and pipes were not inferior in resistance to imported refractories. A pilot batch of high-alumina nozzles (HCBS mullite + filler based on corundum and SiC) was obtained using centrifugal technology and passed industrial tests. Applied to the technology of ceramic concrete masses and products in the systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SiC-C fused quartz suspensions are an effective component introduced into the grinding charge during wet grinding of HCBS of high-alumina composition Technologies for obtaining HCBS and various types of ceramic concretes of siliceous compositions based on fused quartz, quartzite and quartz sand, breaking of dinas refractories have been developed. of fused quartz, ceramic concretes with an initial porosity of 10–12 % were obtained. Ill. 15. Ref. 62.

**Key words:** fused quartz, HCBS, ceramic concretes, steel-pouring refractories, centrifugal molding, rigid frame (RF), InfilCast technology, granular aggregate.

UDC 666.76.046.512+666.22-404].017:620.193.4.001.5

### **On the interaction of fused refractories with optical glass melts**

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 31–35.

The results of studies of the interaction of fused-high-alumina refractories with additives of magnesium, boron and sodium oxides, as well as melts of various types of optical glasses — flint, crown and phosphate laser — are presented. The corrosion resistance of refractories and their tendency to form defects in contact with the glass have been studied. It is shown that fused-cast corundospinelid refractory containing 5 % MgO has high performance characteristics in contact with melts of optical glasses and can be recommended for industrial development. Ill. 2. Ref. 9. Tab. 4.

**Key words:** fused-cast corundospinelid refractory, boroaluminate, optical glass, flint, crown, corrosion resistance, tendency to bubble formation.

UDC 549.521.44-492.2:621.762.242

### **Features of hydrothermal synthesis of nanostructured boehmite**

Fedotov A. V., Belyakov A. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 36–41.

The process of hydrothermal synthesis of boehmite from aluminum powders has been studied at a temperature of 330–350 °C and a pressure of 15–17 MPa. The calculation of mechanical stresses arising in the oxide film of aluminum powder particles during heating and the volume of hydrogen formed during the oxidation of aluminum under hydrothermal conditions is carried out. The released hydrogen puts pressure on the boehmite layer, destroys it and leads to the formation of a nanostructured powder from the initial aluminum powder several microns in size. The dependence of the volume of a continuous-type ideal mixing reactor on the boehmite productivity, temperature and dispersion of the powder has been determined. High oxidation rates make it possible to reduce the volume of the reactor to 2 liters at a capacity of up to 10 kg/h and increase the safety of the process. Ill. 5. Ref. 11.

**Key words:** aluminum, nanostructured boehmite, hydrogen, hydrothermal synthesis, ideal mixing reactor.

UDC 666.3:546.273'171]:678.026.38

### **Superhard composite material based on titanium compound plated cubic boron nitride**

Rudenok L. P., Suvorov S. A., Rumyantsev V. I., Bulatov O. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 42–47.

The results of sintering of cubic boron nitride powders clad with titanium compounds by the high pressure high temperature (HPHT) method are presented, and data on the phase composition, microstructure, and physical and mechanical properties of the resulting composite materials are presented. Ill. 5. Ref. 17. Tab. 1.

**Key words:** cubic boron nitride (cBN), titanium compounds, cladding, composite materials, high-pressure apparatus (HPA), high pressure high temperature (HPHT).

UDC 666.3:546.774].017:539.434

### **Thermal stability of composites and coatings based on MoSi<sub>2</sub>-B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> when heated in air to 1600 °C**

Sazonova M. B., Ban'kovskaya I. B., Kolovertnov D. V. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 48–51.

The thermal stability of materials based on MoSi<sub>2</sub>-B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been established in a wide temperature-time interval. With an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of 10–35 wt. % in the

process of heat treatment of the initial components in air, new oxide phases are formed in the form of mullite, aluminum borate and cristobalite, which reduce the heat resistance of the material. Ill. 1. Ref. 9. Tab. 5.

**Key words:** molybdenum disilicide, boron, aluminum oxide, thermal stability, glass-forming melt, heat-resistant coatings.

UDC 666.798.2:621.791.3]:631.31.02

### **Study of metal-ceramic coatings formed by carbo-vibroarc hardening containing nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Titov N. V., Kolomeychenko A. V., Basiyuk V. L. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 52–56.

The paper presents the results of studies of physical and mechanical properties of ceramic-metal coatings formed during carbo-vibro-arc hardening (CVAH) using a multicomponent paste containing nanosized aluminum oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in its composition. It was found that the maximum microhardness of such coatings is 1110 HV at the coating surface and 835 HV at the interface with the base metal, the microstructure is finer with uniform distribution of strengthening ceramic phases B<sub>4</sub>C and Fe<sub>2</sub>B throughout the coating, and the wear resistance is 1,9 times higher than in the coatings that do not contain nanosized components in the multicomponent paste for CVAH. The results of the studies show that these coatings are promising for hardening of machine parts of various functional purposes. Ill. 5. Ref. 23.

**Key words:** ceramic-metal coatings, carbo-vibro-arc hardening, multicomponent paste, nanosized component, aluminum oxide, microhardness, wear resistance.

UDC 667.636.42:[546.284-31+666.683.3-404

### **Composition and technology of applying a refractory coating for wood using a nanoscale filler**

Savel'ev A. P., Chugunov M. N., Enaleeva S. A., Kravchenko I. N. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 57–60.

The results of studies of the effective use of nanostructured filler and single- and (or) two-layer application of flame retardant on wood are presented. It has been established that sodium liquid glass is the most effective binder in the production of refractory protective coatings for building structures. The proposed fire-resistant composition of sodium liquid glass and higher silicon oxide can be attributed to group I of fire-retardant efficiency. Ill. 2. Ref. 21. Tab. 4.

**Key words:** refractory composition, flame retardant efficiency, nanoscale filler, sodium liquid glass, silicon dioxide.

UDC 666.76.001.8:339.9

### **Global trends in the development of refractory production in 2021–2025**

Kononov V. A. // *New Refractories*. — 2021. — No 11. — P. 61–69.

The global trends in the development of refractory production in 2021–2025 are indicated: development prospects, problems. The features of the development of refractory production in China and India, as well as the world's leading manufacturers of refractory products are presented. Ill. 1. Ref. 5.

**Key words:** production of refractories, world market of refractories, specific consumption of refractories, fragmentation of the market, globalization, competition, pricing policy, environmental protection.