



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах

Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Теплотехника

Научные исследования и разработки

Экология

Экономика и рынок

1

ЯНВАРЬ 2022

К 85-летию ИВАНА ДМИТРИЕВИЧА КАЩЕЕВА

Известному ученому, доктору технических наук, заслуженному работнику высшей школы РФ, профессору кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, действительному члену Академии инженерных наук имени А. М. Прохорова **ИВАНУ ДМИТРИЕВИЧУ КАЩЕЕВУ** исполнилось 85 лет.

Иван Дмитриевич родился 19 января 1937 г. в Кушумском мясовоховозе Ершовского района Саратовской области. После окончания семилетней школы поступил в Саткинский горно-керамический техникум и окончил его в 1955 г. по специальности техника-технолог огнеупорной промышленности, затем работал на заводе «Магнезит» (1955–1956 гг.) помощником мастера цеха металлургического порошка.

После службы в рядах Советской Армии (1956–1959 гг.) Иван Дмитриевич поступил в Уральский политехнический институт (ныне Уральский федеральный университет) и с отличием окончил его в 1964 г. по специальности «Химическая технология керамики и огнеупоров». В том же году он был зачислен в очную аспирантуру, затем работал ассистентом на кафедре «Технология силикатов», а в 1968 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование шлакоустойчивости и механизма разрушения магнезиальных огнеупоров». После защиты диссертации работал на кафедре, пройдя путь от ассистента до профессора. В 1971–1972 гг. Иван Дмитриевич Кащеев проходил стажировку в Пражском химико-технологическом институте (Чешская Республика) на кафедре технологии силикатов.

С 1972 по 1987 гг. И. Д. Кащеев был деканом факультета «Технология силикатов» Уральского политехнического института. Его работа в этой должности способствовала укреплению материально-технической базы факультета, увеличению приема абитуриентов, открытию подготовки инженеров по специальности «Химическая технология материалов и изделий электронной техники», трех отраслевых лабораторий при кафедрах факультета; при этом заметно повысился научно-педагогический потенциал факультета. С 1998 по 2018 гг. Иван Дмитриевич — заведующий кафедрой «Химическая технология керамики и огнеупоров».

Область научных интересов профессора И. Д. Кащеева: физико-химические процессы взаимодействия огнеупоров с корродиентами в металлургическом про-



изводстве и разработка технологии высокостойких огнеупорных материалов. Особое место в его научной деятельности занимают исследования по формированию коррозионно-устойчивой структуры огнеупорных изделий. Результаты этих исследований изложены в его докторской диссертации «Коррозионно-устойчивые огнеупорные материалы для металлургических производств», которую он защитил в 1996 г. Им опубликовано 418 научных работ, в том числе 42 авторских свидетельства и патента на изобретения, 17 монографий, учебников и учебных пособий, наиболее крупные из которых: «Технология огнеупоров» (1988 г.), «Производство огнеупоров» (1993, 2018, 2021 гг.), «Теоретические основы технологии огнеупоров» (1996 г.), «Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок» (2000 и 2002 гг.), «Испытание и контроль огнеупоров» (2003 г.), «Свойства и применение огнеупоров» (2003 г.), «Огнеупоры для нагревательных и термических печей» (2004 г.), «Химическая технология огнеупоров» (2007 г.), «Футеровка дуговых электросталеплавильных печей» (2010 г.), «Производство огнеупоров» (2021 г.), «Технология неформованных огнеупоров» (2022 г.) и др.

Помимо научной работы Иван Дмитриевич уделяет большое внимание обучению студентов и подготовке кадров через аспирантуру. Под его руководством и при его активном участии подготовлены сотни специалистов: инженеров, бакалавров и магистров для огнеупорных, металлургических и керамических предприятий России, Украины, Казахстана, Монголии; защищено 13 кандидатских диссертаций. Он был председателем и в настоящее время является членом диссертационного совета по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

В течение многих лет Иван Дмитриевич является членом редакционной коллегии журнала «Новые огнеупоры», а с 2006 г. он главный редактор журнала. Ивану Дмитриевичу присвоены звания «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации» и «Почетный работник просвещения Монголии», он награжден медалями «За доблестный труд» и «Ветеран труда», нагрудным знаком МВССО СССР «За отличные успехи в работе», медалью им. Н. Н. Семёнова за выдающиеся работы в области химической науки, медалью им. В. Е. Грум-Гржимайло, а также является лауреатом премии им. В. Е. Грум-Гржимайло.

Преподаватели и студенты кафедры ХТКО Уральского федерального университета, департамента строительного материаловедения института «Новые материалы и технологии», друзья и коллеги, а также редакция и члены редколлегии журнала «Новые огнеупоры» сердечно поздравляют Ивана Дмитриевича с 85-летним юбилеем и желают крепкого здоровья, дальнейших успехов в его научной и педагогической деятельности!





19–20 мая
2022 года

Москва. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Информационная поддержка — журналы
«Новые огнеупоры», «Сталь»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

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

Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магнезит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatiss GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод», Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК», VGH Viktoria Garten, Посель Эрцконтор ГмбХ, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект», ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4
ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

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.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДАВИДОВ 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. Гагарик, 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, ognemet@mis.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 26.01.22. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Повышение стойкости футеровки агрегатов цветной металлургии путем пропитки огнеупоров связующими.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Казак О. О., Федоров С. А., Перепелицын В. А., Арзамасцев В. Н., Крутиков А. В., Симисин Д. И. Использование сырьевых материалов из плавящихся глинозёмистых продуктов для изготовления огнеупорных бетонов.....7

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Киров С. С. Плавящиеся высокоглинозёмистые огнеупоры и перспективы их производства.....13

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Малахо А. П., Юрков А. Л., Пылаев А. Е., Авдеев В. В. Материалы на основе терморасширенного графита в металлургической промышленности.....18

Гладких И. В. Жаростойкий бетон на основе техногенного сырья для монтажа бровок алюминиевых электролизеров..22

Байоуми Ибрагим М. И., Эль-Амир Ахмед А. М., Эль-Кораши Сабри А., Шалаби Нассер Х., Эвайс Эмад М. М. Использование отходов от демонтажа стекловаренных печей для синтеза высокопрочной алюмоцирконий-силикатной матрицы с низким содержанием цемента....26

Комоликов Ю. И., Хрустов В. Р., Кашеев И. Д., Пудов В. И. Исследование процессов спекания цирконатов методом дилатометрии.....35

Журавлёв Я. А., Овчинникова А. О., Усольцев Е. А., Фурман Е. Л., Фурман И. Е. Поверхностные свойства суспензий на основе плавящегося кварца.....39

Крючков Ю. Н. Уточнение методик определения свойств порошковой керамики.....43

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю. Технологическое обеспечение трибологических характеристик гибридной пары трения Y-TZP-керамика – закаленная сталь....48

ЭКОЛОГИЯ

Кононов В. А. «Углеродный след» в металлургии и огнеупорной отрасли.....55

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Slovikovskiy V. V., Gulyaeva A. V. The increasing of the lining resistance of non-ferrous metallurgy units by the refractory in pregation with the binder.....3

RAW MATERIALS

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Kazak O. O., Fedorov S. A., Perepelitsyn V. A., Arzamastsev V. N., Krutikov A. V., Simisinov D. I. The use of raw materials from smelted alumina products for the manufacture of refractory concretes.....7

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S. Fused high-alumina refractories and prospects for their production.....13

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Malakho A. P., Yurkov A. L., Pylaev A. E., Avdeev V. V. Thermal expanded graphite materials in metallurgy.....18

Glagikh I. V. Heat-resistant concrete based on technogenic raw materials for mounting the edges of aluminum cells.....22

Bayoumi Ibrahim M. I., El-Amir Ahmed A. M., El-korashy Sabry A., Shalaby Nasser H., Ewais Emad M. M. Utilization of demolished waste of glass kilns for the synthesis of high-strength, low-cement alumina-zirconia-silica refractory matrix.....26

Komolikov Yu. I., Khrustov V. R., Kashcheev I. D., Pudov V. I. Investigation of sintering processes of zirconates by dilatometry method.....35

Zhuravlev Ya. A., Ovchinnikova A. O., Ysol'tsev E. A., Furman E. L., Furman I. E. Surface properties of suspensions based on fused silica.....39

Kryuchkov Yu. N. Clarification of methods for determining the properties of powder ceramics.....43

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. Technological support of tribological characteristics of the hybrid friction pair Y-TZP-ceramics – hardened steel.....48

ECOLOGY

Kononov V. A. «Carbon footprint» in metallurgy and refractory industry.....55

Abstracts.....69

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

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.3:662.8.056.2:[66.041.043.1

**ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТОВ
ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ПУТЕМ ПРОПИТКИ
ОГНЕУПОРОВ СВЯЗУЮЩИМИ**

Приведены результаты лабораторных исследований повышения стойкости футеровки конвертеров, вельц-печей, печей РТП путем пропитки огнеупоров футеровки связующими компонентами. Описаны условия эксплуатации опытной футеровки и характер ее разрушений. Внедрение предложенных мероприятий позволит увеличить стойкость футеровки агрегатов цветной металлургии в 1,4–1,6 раза.

Ключевые слова: футеровка тепловых агрегатов, пропитка огнеупоров, алюмохромфосфатная связка (АХФС), высокоогнеупорный клей, шлако-штейновый расплав, пековый кокс.

Невысокая стойкость футеровки агрегатов цветной металлургии требует улучшения свойств огнеупоров путем их пропитки растворами разнообразных связующих.

• Проведены лабораторные исследования пропитки огнеупоров разными фосфатными связками: ортофосфорной кислотой, алюмофосфатной и алюмохромфосфатной (АХФС). Пропитанные образцы огнеупоров прокаливали при 800–900 °С, а затем определяли их свойства. Установлено, что лучшей пропитывающей способностью обладает АХФС. Плотность пропитанного фосфатами магнезиального огнеупора при этом возрастает (рис. 1), его пористость уменьшается, термостойкость повышается в 3 раза [1–4].

Далее были проведены исследования оптимальной плотности фосфатных связующих. Кинетика пропитки огнеупора АХФС показала, что кажущаяся плотность огнеупора, пропитанного АХФС оптимальной плотности (1,55 г/см³, рис. 2), выше, чем непропитанного, а его открытая пористость снижается от 22 до 13 % (табл. 1). Таким образом, применение АХФС позволяет повысить стойкость футеровки теплового агрегата на 30–40 %. В то же время крупные зерна пропитанного огнеупора находятся в оболочке сухого фосфатного связующего, что препятствует взаимодействию воды с оксидом магния огнеупора.

Параллельно было показано, что прочность пропитанного фосфатом огнеупора примерно на 30 % выше, чем у исходного материала. АХФС

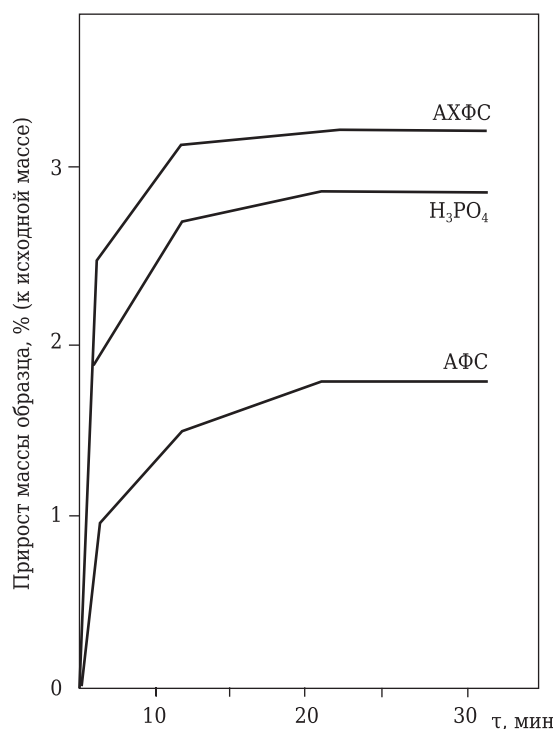


Рис. 1. Кинетика пропитки образцов огнеупоров фосфатами

была выбрана из целого ряда связок, так как она лучше заполняет поры (см. рис. 2). Дополнительная предварительная пропитка АХФС увеличивает стойкость магнезиального огнеупора при гидратации, при этом его предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ после выдержки в воде в течение 1, 15 и 30 сут составляет 27,7, 25,2 и 23,0 МПа соответственно. Кроме того, установлено, что термостойкость огнеупора, пропитанного АХФС, в 3,5 раза выше, чем непропитанного.

Таким образом, пропитка спеченных изделий магнезиального состава фосфатными



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

связками увеличивает влагостойкость, термостойкость и механическую прочность изделий. Пропитанные фосфатной связкой магнезиальные изделия целесообразно применять в наиболее изнашиваемых частях футеровки, таких как фурменная зона конвертеров, шлаковый пояс РТП, шпуровые узлы электропечей и т. д.

• Авторы настоящей статьи предложили высокоогнеупорный клей на основе корундового заполнителя, АХФС и огнеупорной глины. Состав клея: 50 % корундового заполнителя фракции 0,5–0,063 мм, 40 % АХФС, разбавленной водой до плотности 1,25 г/см³, 10 % огнеупорной глины с содержанием Al₂O₃ не менее 28 % [5–10]. Для получения требуемой плотности связки поставляемую на предприятия АХФС разводят водой в соотношении 1:1. Физико-механические показатели клея: огнеупорность не ниже 1770 °С, термостойкость 24 воздушные тепло-смены, предел прочности при сдвиге не менее 6,5 МПа, растекаемость 70–90 мм, осадка конуса не менее 11 см, линейная усадка 0 при температуре службы 1230 °С, 1,6 % при 1400 °С, 2,0 % при 1600 °С, кажущаяся плотность не менее 1,8 г/см³, открытая пористость не менее 23 %, $\sigma_{сж}$ не менее 35 МПа. Расход клея 5–6 % на 1 м³ си-фонных трубок.

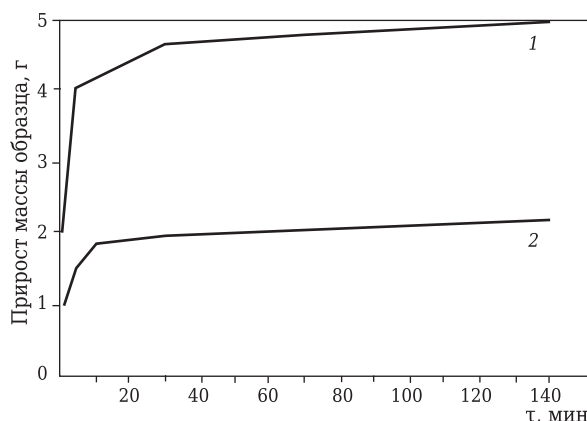


Рис. 2. Кинетика пропитки образцов магнезиальных огнеупоров АХФС плотностью 1,55 (1) и 1,33 г/см³ (2)

Таблица 1. Зависимости степени пропитки от ее продолжительности и открытой пористости образцов магнезиальных огнеупоров

Образец	Выдержка в штейне, мин	Температура штейна, °С	Степень насыщения огнеупора штейном, об. %	Открытая пористость, об. %
1	4	1100	7,2	13,6±0,9
2	15	1100	9,1	13,6±0,9
3	30	1100	9,9	13,6±0,9
4	60	1100	10,3	13,6±0,9
5	4	1350	13,5	13,6±0,9
6	15	1350	13,7	13,6±0,9
7	30	1350	13,9	13,6±0,9
8	60	1350	14,3	13,6±0,9

Порядок приготовления клея: сначала в смеситель заливают 80 % АХФС, потом отдельными порциями добавляют расчетное количество заполнителя и глины. Длительность перемешивания 6–8 мин. Доводку клея осуществляют добавлением оставшегося связующего. Клей изготавливают в смесителе принудительного действия (растворомешалка, бетономешалка, турбулентный смеситель). В качестве заполнителя могут быть использованы материалы, не требующие дополнительного помола или имеющие низкую стоимость, например отходы абразивных заводов (Косулинского и Челябинского). Несмотря на то, что в отходах имеются примеси железа и карбида кремния, это не ухудшает физико-механические свойства клея.

• В состав медных и никелевых штейнов не входит химически связанная вода, в результате чего пористость огнеупора в процессе службы не увеличивается и не происходит его механического разупрочнения. Кроме того, в огнеупоре не образуются две разнородные зоны (пропитанная и наименее измененная), значительно различающиеся по ТКЛР, а следовательно, и по величине напряжений, что обуславливает увеличение стойкости огнеупора.

Температура и длительность пропитки магнезиальных огнеупоров в шлако-штейновом расплаве определяется максимально возможным заполнением их пор; дальнейшее увеличение продолжительности выдержки практически не влияет на пористость огнеупоров. Выдержка магнезиальных огнеупоров, пропитанных расплавом штейна, в кварцевом песке снижает возникающие в них разрушающие напряжения, в результате чего происходит их равномерное распределение по всему объему огнеупора.

Для пропитки образцов магнезиальных огнеупоров использовали медный штейн состава, мас. %: Cu 32,0–37,0, Fe 29,0–34,0, S 26,0–30,0, а также никелевый штейн следующего состава, мас. %: Ni 17,0–8,0, Fe 53,0–55,0, S 25,0–27,0. Штейн плавил в графитовых тиглях в нейтральной атмосфере печи Таммана. Расплав нагревали до 1350 °С, в него опускали обожженные и предварительно взвешенные образцы магнезиальных огнеупоров в виде кубов с ребром 30 мм. Длительность пропитки изменяли в пределах 20–60 мин. Затем образцы помещали в кварцевый песок до полного охлаждения. Зависимости степени пропитки от ее продолжительности и открытой пористости образцов магнезиальных огнеупоров приведены в табл. 1.

Известно, что вязкость расплавов резко изменяется в интервале 1000–1300 °С, а при дальнейшем повышении температуры практически не изменяется. Поскольку выше 1400 °С происходят выгорание сернистой составляющей штейна и увеличение энергозатрат на подогрев расплава, оптимальная температура пропитки огнеупора составляет 1300–1400 °С.

Степень пропитки зависит от ее длительности. Оптимальная длительность пропитки 15–39 мин. При дальнейшем увеличении длительности пропитки насыщение расплавом штейна происходит в результате растрескивания изделия, что нежелательно. Использование предлагаемого способа пропитки магнезиальных огнеупоров улучшает их теплофизические свойства и увеличивает срок службы, а следовательно, и межремонтный период примерно в 2 раза. В результате снижаются затраты на ремонт, увеличивается выпуск продукции, улучшаются условия труда.

Установлено, что зона, пропитанная шлакоштейновым расплавом, и наименее измененная зона огнеупора имеют разные физико-механические и теплофизические свойства (см. табл. 1), что приводит к возникновению на границе этих зон напряжений, превышающих прочность огнеупора футеровки при ее службе. Из-за образования зональности в структуре огнеупора

в процессе его службы футеровку конвертеров в период их вынужденных простоев подогревают до температур не ниже 800 °С.

Была разработана технология пропитки магнезиальных огнеупоров никелевыми и медными штейнами и определены физико-механические и теплофизические свойства пропитанных изделий в лабораторных условиях. Установлено, что пропитанные штейном магнезиальные изделия обладают улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами по сравнению с исходными изделиями. Результаты исследований, приведенные в табл. 2, 3, свидетельствуют, что наименьшим износом от воздействия шламового расплава обладают периклазохромитовые изделия ПХПП на основе плавного зерна, а наибольшим — плотные магнезитовые изделия. По стойкости к шлакам исследуемые огнеупоры можно расположить в следующий ряд: ПХПП–ПХС–МХС–ХП–МП. Огнеупоры, предварительно

Таблица 2. Скорость износа образцов огнеупорных изделий в конвертерных шлаках медеплавильного производства

Марка огнеупора	Отношение к испытанию* ¹	Основной огнеупорный компонент	Доля огнеупорного компонента* ²	Объем, 10 ⁻⁶ м ³		Износ гипотетического объема компонента, 10 ⁻⁶ м ³	Рабочая поверхность образца, контактирующая с реагентом, 10 ⁻⁴ м ²	Скорость износа образца, 10 ⁻⁴ м/ч
				образца* ²	огнеупорного компонента			
МП	До	MgO	0,92	20,4	18,7	14,1	44,4	0,053
	После		0,38–0,44	10–18	4,51			
ХМ	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,41	11	15,45	9,45	43,8	0,036
	После		0,75	20,6	4,51			
МХС	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,36–0,48	14–17	16,7	10,1	45,2	0,037
	После		0,40	15				
ПХПП	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,83	20,2	18,1	8,75	44,6	0,033
	После		0,42–0,49	14–16				
	До		0,44	15	10,4			
	После		0,89	20,4				
	До		0,53–0,58	14–19				
	После		0,55	17				

*¹ Длительность испытания 6 ч.

*² В числителе — наименьшее и наибольшее значения, в знаменателе — среднее значение по результатам пяти испытаний.

Таблица 3. Скорость износа образцов огнеупорных изделий с предварительной пропиткой штейном в конвертерных шлаках медеплавильного производства

Марка огнеупора	Отношение к испытанию* ¹	Основной огнеупорный компонент	Доля огнеупорного компонента* ²	Рабочий объем образца* ² , 10 ⁻⁶ м ³	Содержание компонента в рабочем объеме, 10 ⁻⁶ м ³	Износ образца по содержанию компонента, 10 ⁻⁶ м ³	Рабочая поверхность образца, контактирующая с реагентом, 10 ⁻⁴ м ²	Скорость износа образца, 10 ⁻⁴ м/ч
МП	До	MgO	0,90	20,8	18,7	13,2	45,2	0,049
	После		0,40–0,46	12–18	5,46			
ХМ	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,42	13	15,5	8,8	44,6	0,033
	После		0,76	20,4	6,7			
МХС	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,39–0,50	15–18	1575	10,1	45,2	0,037
	После		0,42	16	8,0			
ПХПП	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,84	20,8	18,2	7,8	44,8	0,035
	После		0,44–0,52	15–19	10,4			
	До		0,47	17				
	После		0,89	20,5				
	До		0,54–0,60	15–20				
	После		0,58	18				

*¹ Длительность испытания 6 ч.

*² В числителе — наименьшее и наибольшее значения, в знаменателе — среднее значение по результатам пяти испытаний.

пропитанные штейном, по шлакоустойчивости отличаются от исходных огнеупоров и имеют лучшие показатели [11–16].

Присутствие в огнеупоре разных по свойствам зон обуславливает необходимость принудительного подогрева футеровки конвертеров во время вынужденных простоев до температуры 800–900 °С.

• Авторы исследовали также введение углерода в стандартные огнеупорные изделия для футеровки агрегатов цветной металлургии. С этой целью 60 т стандартных огнеупоров ХПТ были пропитаны пековым коксом с применением вакуума на Новосибирском электродном заводе. Пропитанные пеком огнеупоры обладали высокой стойкостью к коррозии шлаками и абразивному износу, а также повышенной термостойкостью, обеспечивающей прочность огнеупоров при периодическом режиме работы.

Стойкость к коррозии обуславливается несмачиваемостью углерода шлаками. Пропитанные огнеупоры были поставлены на Челябинский электролитный цинковый завод и Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат для футеровки вельц-печей.

Библиографический список

1. **Словиковский, В. В.** Изучение пропитки фосфатами огнеупорных изделий с целью повышения их эксплуатационных свойств (тезисы) / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Сб. трудов III Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 2013 г. — С. 245–247.
2. **Словиковский, В. В.** Пропитка фосфатами огнеупорных изделий для улучшения их эксплуатационных свойств : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 71.
3. **Дементьева, О. Н.** Внедрение огнеупорных растворов на основе алюмохромфосфатного связующего во вращающихся печах Ачинского глиноземного комбината / О. Н. Дементьева, В. У. Землянко, В. А. Копейкин // Цветная металлургия. — 1976. — № 3. — С. 51, 52.
4. **Будников, П. П.** Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. — М. : Металлургия, 1971. — 192 с.
5. **Словиковский В. В.** Разработка углесодержащих огнеупоров для агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, Е. Л. Ваулина, Т. А. Данилова [и др.] // Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 14–17.
6. **Словиковский, В. В.** Эффективные углесодержащие футеровки для высокотемпературных агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2013. — № 4. — С. 43–46.
7. Периклазоуглеродистые огнеупорные изделия ; обзор. информ. / Мин-во черной металлургии СССР. Вып. 1. (Серия «Огнеупорное производство»). — М. : Черметинформация, 1985. — С. 36.
8. **А. с. 1087494 СССР.** Способ изготовления магнезиальных изделий / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, С. И. Нагорных, И. П. Сидоров, А. А. Козубенко ; заявл. 19.07.82 ; опубл. 23.04.84, Бюл. № 15.

Увеличение стойкости футеровки из огнеупоров ХПТ составило 35–40 %. Применение «ленточной» схемы кладки с использованием огнеупоров ХПТ и ПХПП позволило увеличить стойкость футеровки вельц-печей на 25–30 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и испытана технология пропитки стандартных желобковых изделий магнезиального состава в промышленных условиях Уфалейского никелевого комбината. Испытания показали, что изделия пропитываются по всему сечению, большие протекания штейна отсутствуют, после пропитки и отжига нарушения структуры изделия не наблюдаются [5–7]. Таким образом, вышеприведенные мероприятия позволили повысить стойкость футеровки вельц-печей Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината, Челябинского электроцинкового завода, Карагандинского металлургического завода и Ачинского глиноземного завода в 1,5–2,0 раза без существенного увеличения затрат на ремонт футеровки тепловых агрегатов [5–10].

9. **Naruse, Y.** Effect of gas bubbling on magnesia-carbon brick erosion / Y. Naruse, Sh. Fusimoto, Y. Kamata, Y. Yoshitomo // Taikabutsu. Refractories. — 1983. — Vol. 35, № 307. — P. 455–459.

10. **Владимиров, В. С.** Технологические приемы повышения эффективности футеровок тепловых агрегатов в металлургии / В. С. Владимиров, М. А. Илюхин, И. А. Карпунин [и др.] // По всей стране. — 2003. — № 3. — С. 5–8.

11. **Панфилов, Р. А.** Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками / Р. А. Панфилов // Отрасл. тематич. сб. науч. тр. / Всесоюз. ин-т огнеупоров. — 1976. — Вып. 16. — С. 107–109.

12. **Якушев, В. К.** Процессы разрушения футеровок тепловых агрегатов / В. К. Якушев. — Алма-Ата : Наука КазССР, 1987. — 204 с.

13. **Тэн, Э. Б.** Определение смачиваемости / Э. Б. Тэн, А. М. Михайлов // Огнеупоры. — 1974. — № 5. — С. 7–15.

14. **Pitak, N. V.** Wetting of refractories by molten steel and slag / N. V. Pitak, N. L. P'yanykh // Refractories. — 1965. — Vol. № 6. — P. 243–248.

15. **Путак, Н. В.** Смачивание огнеупоров расплавленной сталью и шлаком / Н. В. Путак, Н. Л. Пьяных // Огнеупоры. — 1965. — № 5. — С. 31–37.

16. **Зайцев, В. Я.** Смачивание жидкими сульфидами твердой шихты и влияние этого фактора на некоторые пирометаллургические процессы / В. Я. Зайцев, А. В. Ванюков, В. П. Быстров // Цветные металлы. — 1965. — № 12. — С. 44–49.

17. **Левашов, Е. А.** Физико-химические технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М. : БИНОМ, 1999. — 176 с. ■

Получено 14.07.21

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2022 г.

Д. т. н. **С. Я. Давыдов**¹ (✉), д. х. н. **Р. А. Апакашев**¹, к. т. н. **О. О. Казак**¹,
С. А. Федоров^{1, 2}, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**³,
В. Н. Арзамасцев³, **А. В. Крутиков**³, к. т. н. **Д. И. Симисин**¹

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
 Екатеринбург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

³ ООО НПО «ВостИО-Урал», Екатеринбург, пос. Шабровский, Россия

УДК 669.054.82:666.974.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПЛАВЛЕННЫХ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

Приведены свойства и применение плавленных высокоглиноземистых материалов кальций- и магний-алюминатных составов, получаемых НПО «ВостИО-Урал» от Ключевского завода ферросплавов. Указаны химический состав и физико-механические показатели продукта плавленного глиноземистого (ППГ). Представлены результаты исследований истираемости и динамической прочности образцов ППГ-30 и ППГ-50, фотографии сколов массивных образцов вяжущих материалов ППГ-30 и ППГ-50, бетона ППГ-30Б с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», а также дифрактограммы их проб. В качестве подложки для кратковременного хранения огнеупорных материалов предложен водонепроницаемый экран в виде геомембраны.

Ключевые слова: техногенное сырье, продукты плавленные глиноземистые (ППГ), огнеупорный бетон, геомембрана.

Эффективной разновидностью материалов, предназначенных для эксплуатации в области высоких температур, является огнеупорный бетон. Его применение взамен огнеупорных изделий снижает трудозатраты и сроки производства, позволяет быстро получать изделия любой формы, повышает долговечность футеровки. Бетон не требует обжига. Сырьевые материалы для изготовления огнеупорных бетонов могут быть получены из промышленных отходов в виде металлургических шлаков.

Бетонные огнеупорные смеси предназначены для производства массивной монолитной футеровки, ремонта кладки печей. Такая технология позволяет существенно уменьшить хронометраж ремонтных работ в печах, дополнительно снижая затраты на эти работы. Огнеупорные смеси и, следовательно, огнеупорный бетон отличаются простотой в эксплуатации и повышенной технологичностью. Используя огнеупорные смеси, можно изготовить футеровку максимально усложненной конструкции и разной формы.

Бетонные огнеупорные смеси — гарантия отсутствия соединительных швов, что существенно повышает общую прочность изделия. Снижается также энергоемкость работ: не требуется остановка печи. Резкие перепады температур менее опасны затвердевшему бетону, который не загрязняет окружающую среду выделением опасных химических соединений.

Вышеуказанные свойства огнеупорных смесей позволяют значительно повысить эффективность проведения подготовительных работ без прерывания технологического цикла производства основной продукции предприятия. По составу смеси бывают шамотные, корундовые, перлитовые или вермикулитовые (<https://fireman.club/statyi-polzovateley/ogneupornyiy-ognestoykiy-beton-sostav-i-harakteristiki/>). Для футеровки тепловых агрегатов используют легкую (ячеистую) смесь, в которую добавляют разнообразные заполнители. Это позволяет варьировать плотность огнеупорной смеси без ухудшения ее главных показателей — химической и температурной устойчивости. Тяжелые материалы идеальны для сталелитейной промышленности благодаря сопротивлению высоким динамическим и статическим нагрузкам. Технологический процесс формирования структуры огнеупорных смесей состоит из трех этапов: затвердевания (температура до 300 °С), упрочнения (до 1100 °С) и спекания (выше 1100 °С).



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

Добавление связующих компонентов обусловлено итоговыми характеристиками смеси.

В качестве вяжущих для жаростойких и огнеупорных бетонов используют глиноземистые и высокоглиноземистые цементы, получаемые из дорогостоящего сырья — бокситов и глинозема. Для снижения стоимости цементов используются шлаки алюминотермического производства ферросплавов, богатые глиноземом; значительное количество шлаков имеется на Ключевском заводе ферросплавов (табл. 1). Плавленные глиноземистые продукты (ППГ-30 и ППГ-50) содержат фракции мельче 200 и мельче 80 мм, огнеупорность ППГ составляет 1450–1750 °С [1].

Шлаки применяют в качестве сырья для получения клинкера (путем их переплава или введения дополнительного СаО в жидкий шлак) или добавки в вяжущие материалы. Перспективной разновидностью таких шлаков с точки зрения получения цементов являются шлаки безуглеродистых феррохромов ППГ-30 и ППГ-50, позволяющие получать вяжущие материалы с наименьшими затратами (по данным Ключевского завода ферросплавов) [2–7]. Усредненный состав ППГ представлен в табл. 1.

НПО «ВостИО-Урал» получает от Ключевского завода ферросплавов техногенное сырье, востребованное предприятиями черной и цветной металлургии, огнеупорной промышленности, а также для производства цементов. Плавленные материалы преимущественно высокоглиноземистые кальций- и магнийалюминатного составов применяют для производства огнеупоров, высокоглиноземистого и глиноземистого цемента, заполнителей огнеупорных бетонов, абразивной продукции, в качестве основного материала при выплавке синтетических шлаков для рафинирования стали, для изготовления шлакообразующих смесей и теплоизоляционных материалов (https://www.miduralgroup.ru/users/ru/docs/kof/catalog/2020_catalog_kof.pdf). ППГ получают методом металлургического передела и применяют в качестве шлакообразующих смесей для разжижения рафинировочного шлака, что

Таблица 1. Химический состав ППГ

Марка	Массовая доля, %						
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
ППГ-30	25–35	18–25	19–25	10–20	<2	<10	<7
ППГ-50	46–58	10–24	5,0	20	2,0	3–12	–

Таблица 2. Результаты испытаний истираемости образцов ППГ

Проба	m_1 , г	m_2 , г	Z, мг	Средняя Z, мг
ППГ-50	12,3263	12,2309	47,7	47,4
	15,5107	15,4492	30,8	
	20,3923	20,2650	63,7	
ППГ-30	23,9408	23,8560	42,4	70,8
	16,9645	16,7648	99,9	
	16,5756	16,4342	70,1	

повышает стойкость огнеупоров в шлаковом поясе, а также как заполнитель для огнеупорных бетонов, набивной футеровки, огнеупорных изделий, абразивных порошков.

Авторы настоящей статьи исследовали истираемость образцов ППГ-30 и ППГ-50. Сущность метода состоит в истирании о поверхность горной породы вращающегося стержня из инструментальной калиброванной стали — серебрянки У8А (https://studopedia.ru/1_65953_rezhim-ispitaniya-porod-na-abrazivnost.html). Длина стержня 50–70 мм, диаметр 8 мм. Торцы стержня должны быть строго перпендикулярны к его оси; при этом с одного из торцов высверливается центральное отверстие диаметром 4 мм и глубиной 10–12 мм.

Истирание производится на сверлильном станке, на шпинделе которого имеется устройство, обеспечивающее постоянную осевую нагрузку 15 кгс. Частота вращения 400 об/мин. Истирание стержня осуществляется в течение 10 мин одним концом и 10 мин другим на одном участке поверхности породы. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Абразивность Z горной породы рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{(m_2 - m_1)}{2}, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — масса эталонного стержня соответственно до и после истирания, мг.

По шкале абразивности горных пород (по Л. И. Барону) образцы ППГ-50 относятся к классу VI «повышенной абразивности пород», образцы ППГ-30 — к классу VII «высокоабразивных пород».

Для определения динамической прочности образцов использовали исходную методику определения коэффициента крепости по Протодьяконову. Метод основан на многократном сбрасывании гири на подготовленную пробу, засыпанную в трубчатый копер. Коэффициент динамической прочности рассчитывается по формуле (ГОСТ 21153.1–75 Породы горные. Метод определения коэффициента крепости по Протодьяконову <https://docinfo.ru/gost/gost-21153-1-75/>):

$$f = 20 \frac{n}{h}, \quad (2)$$

где f — коэффициент крепости горной породы; 20 — эмпирический числовой коэффициент, обеспечивающий получение общепринятых значений коэффициента крепости и учитывающий затраченную на дробление работу; n — число сбрасывания груза; h — отсчет по шкале объеммера (высота фракции 0,5 мм в цилиндре диаметром 23 мм).

Сущность метода заключается в определении коэффициента крепости, который пропорционален отношению работы, затраченной на дроб-

бление горной породы, к вновь образованной при дроблении поверхности, оцениваемой суммарным объемом частиц размерами менее 0,5 мм. Из представленных проб было подготовлено по 5 образцов; производилось по 20 сбрасываний груза. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

По коэффициенту крепости (классификация по Протодияконову) образцы ППГ-50 относятся к категории III «крепкие», образцы ППГ-30 — к категории IV «довольно крепкие». Ниже приведены известные в настоящее время физико-механические показатели стабилизированного ППГ-50 (по данным Ключевского завода ферросплавов):

Насыпная плотность (по фракции 10–70 мм), кг/м ³	1490
Водопоглощение, %	2,0
Огнеупорность, °С.....	1450–1550
ТКЛР, 10 ⁻⁶ /град.....	6,0–8,0
Содержание влаги в летний период, %.....	Не более 2

Фотографии неполированных и полированных спиленных поверхностей образцов вяжущих материалов ППГ-30 и ППГ-50, полученных с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», показаны на рис. 1, 2. Для фотографирования использовали оптический микроскоп IM 7000 (Meiji Techno) и сканирующий электронный микроскоп SNE-4500M. Видно, что характер поверхности спиленного образца специфичен для хрупкого разрушения. На микроскопическом уровне поверхность разрушения имеет мелкозернистую структуру; какие-либо заметные следы пластических деформаций отсутствуют.

Минеральный состав пробы ППГ-30, определенный с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000C и проанализированный под оптическим и электронным микроскопами, мас. %: шпинель $MgAl_2O_4$ 67,8, хромшпинелид $Mg(Cr,Al)_2O_4$ 20,8, окерманит $Ca_2Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si_2O_7$ 10,2, периклаз MgO 1,4. Дифрактограмма образца ППГ-30 показана на рис. 3.

Образец ППГ-50 представлен мелкозернистой цементированной породой красновато-серого цвета (рис. 4). Минеральный состав образца ППГ-50, мас. %: шпинель $MgAl_2O_4$ 59,8, окерманит $Ca_2Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si_2O_7$ 19,6, волластонит $CaSiO_3$ 14,3, хромшпинелид $Mg(Cr,Al)_2O_4$ 5,3, феррохром (Cr, Fe) 1,0. Дифрактограмма образца показана на рис. 5. Шпинель по сравнению с другими минералами имеет крупные кристаллы октаэдрической формы (реже — додекаэдрической) размерами 200–400 мкм, которые цементированы мелкозернистой смесью из других минералов. Шпинель содержит примеси хрома (розовые и рубиново-красные) и кальцита, сферические и каплевидные включения железа (рис. 6), которые располагаются по периферии кристаллов. Присутствие шпинели улучшает огнеупорные свойства вяжущих материалов, но снижает их прочность.

Таблица 3. Результаты испытаний динамической прочности образцов

Проба	Число образцов	n	$h_{ср}$, мм	f
ППГ-30	5	20	13,8	5,8
ППГ-50	5	20	7,6	10,5

Образец ППГ-30Б представлен бетоном (рис. 7), изготовленным из измельченного образца ППГ-30. Материал серого цвета с зеленоватым оттенком, мелкопористый, однородный, размер

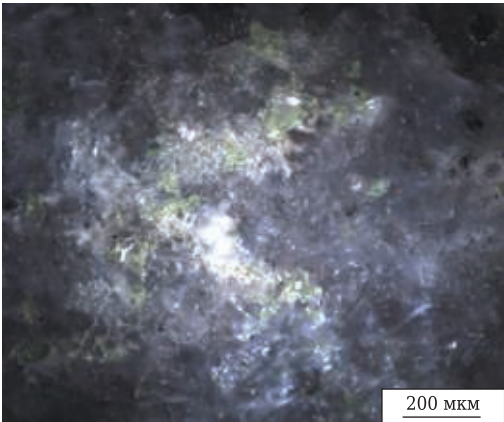


Рис. 1. Полированная поверхность образца ППГ-30. Оптический микроскоп

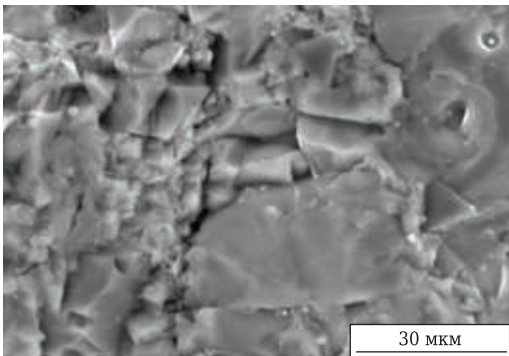


Рис. 2. Неполированная поверхность образца ППГ-30. Снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе в режиме BSE

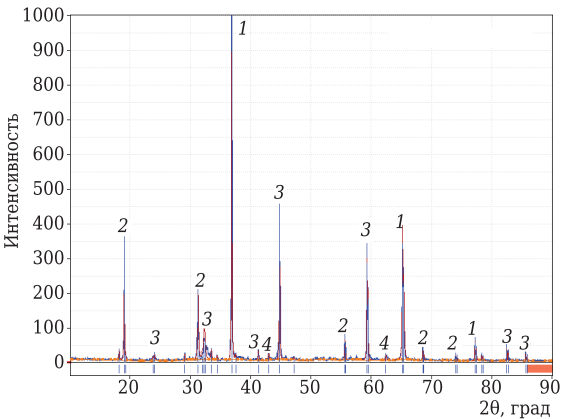


Рис. 3. Дифрактограмма пробы ППГ-30: 1 — шпинель; 2 — хромшпинелид; 3 — окерманит; 4 — периклаз

зерен в среднем менее 100 мкм. Минеральный состав образца ППГ-30Б, мас. %: окерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ 36,6, периклаз MgO 18,9, хлоритоид $\text{MgFeAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 18,2, кальцит CaCO_3 14,5, хромшпинелид $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 13,7. Дифрактограмма образца ППГ-30Б показана на рис. 8. Встречаются единичные кристаллы розовой шпинели MgAl_2O_4 размерами 100–200 мкм, количество которых не превышает 1 мас. % (рис. 9). В хромшпинелиде отмечаются примеси титана,

минерал представлен октаэдрическими кристаллами и их обломками (рис. 10).

ППГ поставляется в дробленом виде; фракции по согласованию с заказчиком. Лучшими заполнителями закладочной смеси в шахтных производствах являются материалы со средней крупностью частиц (от 0,30 до 1,0 мм) с добавкой гравия или щебня в количестве 30–40 % общей массы заполнителя (<https://www.miduralgroup.ru/products-kof.htm/140-produkt-plavlenyi-glinozemistyj>). За

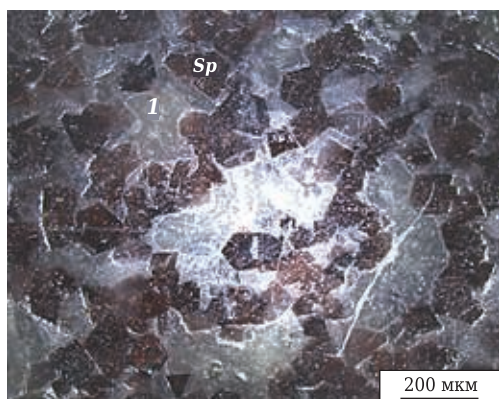


Рис. 4. Октаэдрические кристаллы шпинели *Sp*, сцементированные мелкозернистой светло-серой массой 1. Полированная поверхность образца ППГ-50

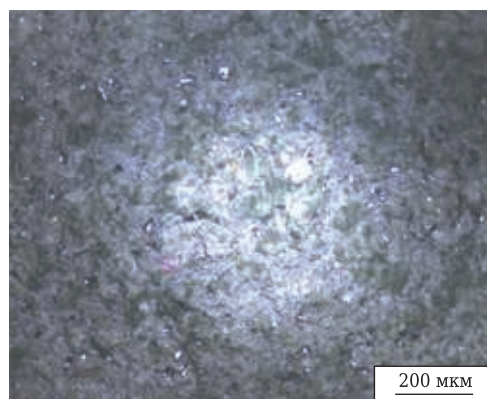


Рис. 7. Полированная поверхность образца ППГ-30Б из измельченного образца ППГ-30. Оптический микроскоп

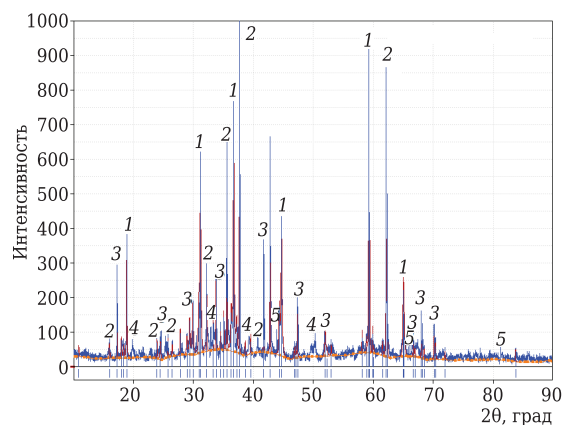


Рис. 5. Дифрактограмма пробы ППГ-50: 1 — шпинель; 2 — окерманит; 3 — волластонит; 4 — хромшпинелид; 5 — феррохром

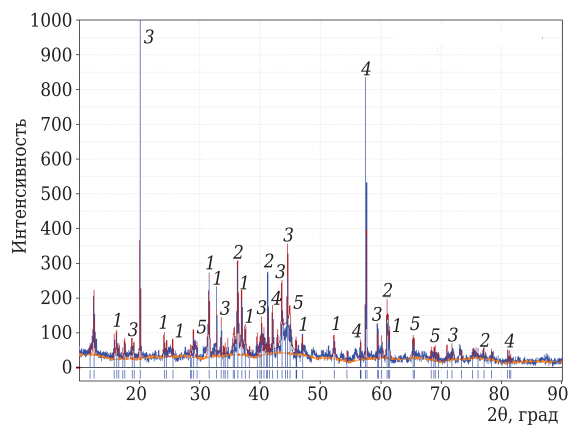


Рис. 8. Дифрактограмма пробы ППГ-30Б: 1 — окерманит; 2 — периклаз; 3 — хлоритоид; 4 — кальцит; 5 — хромшпинелид

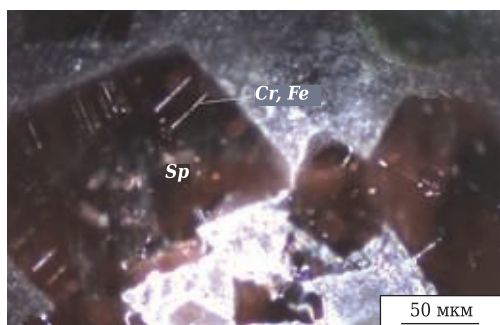


Рис. 6. Каплевидные включения феррохрома (*Cr, Fe*) в кристаллах шпинели *Sp*. Образец ППГ-50

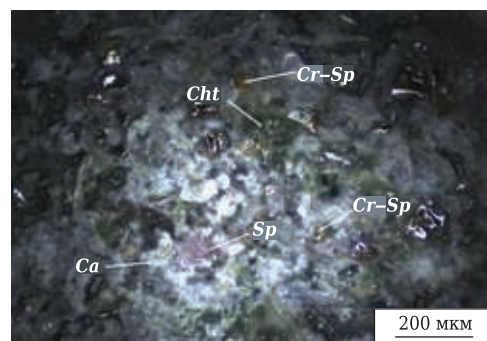


Рис. 9. Кристаллы шпинели *Sp*, хлоритоида *Cht*, кальцита *Ca* и хромшпинелида *Cr-Sp*. Полированная поверхность образца ППГ-30Б

время деятельности НПО «ВостИО-Урал» при взаимодействии с научными институтами и ведущими специалистами было разработано множество огнеупорных масс для разных тепловых агрегатов; часть из них запатентована.

Промышленное производство Ключевского завода ферросплавов предполагает создание необходимых запасов сырьевых и вспомогательных материалов, обеспечение последовательного продвижения между участками и цехами, а также накопление, комплектацию и отправку готовой продукции. Сбор, сортировка и кратковременное хранение сырья для огнеупорных материалов должны производиться в специально отведенных местах, исключающих загрязнение почвы и атмосферного воздуха (<https://studfiles.net/preview/5154393/>).

При получении и хранении ППГ производственная площадка выполнена в виде открытого склада сыпучих материалов. При соблюдении правил хранения и транспортировки ППГ в виде кусков не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Для создания гидроупорного слоя в качестве подложки под кучи огнеупорного сырья геомембраны должны иметь высокую прочность на разрыв, прокалывание и деформацию (рис. 11).

Для геомембран устанавливаются технические требования по следующим основным показателям [8]:

- по толщине противофильтрационного элемента геомембраны, которая должна составлять не менее 1,0 мм для устранения любых механических повреждений, в том числе проколов при строительстве и эксплуатации;
- по прочности противофильтрационного элемента и относительному удлинению при разрыве — не менее 30,0 МПа и 600 %;
- по морозостойкости противофильтрационного элемента — не ниже минус 70 °С;
- по плотности защитных прокладок из геотекстиля для недопущения повреждаемости геомембраны при укладке сверху нее покрытий из сборных железобетонных плит или подвижке строительными механизмами защитного слоя грунта — не менее 300 г/м².

Геомембраны могут быть армированными. Армирующий материал может быть из тканого геотекстиля, стекловолокна и других материалов. Изготавливают и перевозят геомембраны обычно в рулонах шириной от 1,5 до 10 м. Толщина геомембран колеблется от 1,0 до 3,5 мм. Монтаж противофильтрационного экрана выполняется при температуре не выше +45 °С летом и не ниже –5 °С зимой. Препятствием для качественной укладки являются сильный ветер и интенсивные атмосферные осадки (<http://www.geoplenka.ru/articles/montage-geomembranes/device-protivofiltratsionnogo-screen/>). В грунте подстилающего и защитного слоев не должно быть льда, снега, камней, комьев грунта и др.

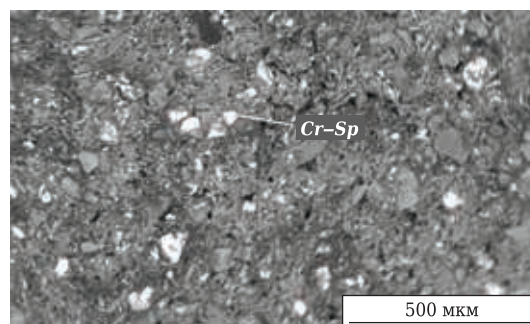


Рис. 10. Мелкозернистый агрегат образца ППГ-30Б: Cr-Sp — хромшпинелид. Снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе в режиме BSE

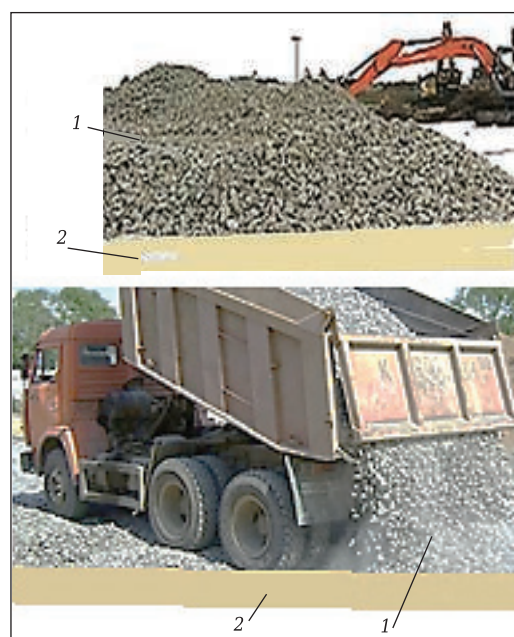


Рис. 11. ППГ (1), уложенные на подложку геомембраны (2)

Авторы разработки предлагают в качестве подложки под водонепроницаемый экран в виде геомембраны, которая представляет собой гибкий материал, изготовленный из синтетических полимеров. Устройство с противофильтрационным полотном содержит [9, 10] барабан 1 (рис. 12) с рулоном полотна 2 и устанавливается стационарно с помощью неподвижной опоры 3 на грунтовое основание 4. Упругие элементы 5 полотна 2 закрепляются с помощью съемной опоры 6 на подвеске 7 тележки 8. Тележка 8 откатывается, разматывая полотно 2 с барабана 1, закрепленного на неподвижной опоре 3. В данном случае барабан 1 с рулоном полотна 2 находится на неподвижной опоре 3.

Противоположный конец полотна 2 выполнен в виде рукава 9, в который вставлена съемная поперечная тяга 10. Упругие элементы 11 закреплены посредством съемной опоры 6 на грунтовое основание 4. Съемная опора 6 предназначена для закрепления на подвеске 7 тележки 8 упругих элементов 11. Для прижатия середины

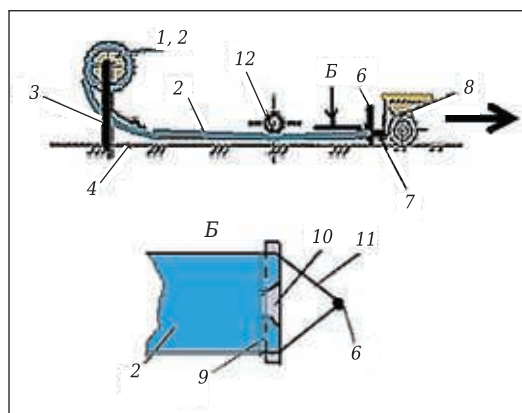


Рис. 12. Устройство с противофильтрационным полотном: 1 — барабан; 2 — полотно; 3 — неподвижная опора; 4 — грунтовое основание; 5 — упругие элементы; 6 — съемная опора; 7 — подвеска; 8 — тележка; 9 — рукав; 10 — съемная поперечная тяга; 11 — упругие элементы; 12 — валики; внизу указан вид Б

полотна 2 к покрываемой поверхности грунтового основания 4 и уменьшения подъема покрытия 2 над поверхностью грунтового основания 4 под воздействием ветровой нагрузки предусмотрено использование валиков 12, уложенных поперек полотна. Валики 12 составлены из телескопических труб. Поверхность труб должна быть без острых краев и покрыта гибким материалом.

Устройство с противофильтрационным полотном обеспечивает полную механизацию работ укладки водонепроницаемого полотна под плавящиеся глиноземистые продукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, представленные в виде мелкозернистых массивных агрегатов ППГ-30 и ППГ-50 с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», могут быть использованы в качестве вяжущих для снижения стоимости жаростойких и огнеупорных бетонов. ППГ перспективны для производства огнеупоров, высокоглиноземистого и глиноземистого цемента, абразивной продукции, в качестве основного материала при выплавке синтетических шлаков для рафинирования стали, для изготовления шлакообразующих смесей и теплоизолирующих покрытий. По шкале абразивности горных пород (по Л. И. Барону) образцы ППГ относятся к классу VI «повышенной абразивности пород» (ППГ-50) и к классу VII «высокоабразивных пород» (ППГ-30), по коэффициенту крепости (классификация по Протождяконову) — к категории III «крепкие» (ППГ-50) и к категории IV «довольно крепкие» (ППГ-30). ППГ-30 и ППГ-50 довольно устойчивы к агрессивным химическим средам и высоким температурам. Суммарное содержание шпинели (собственно шпинель и хромшпинелид) в образце ППГ-30 достигает 88 мас. %.

Микроскопические исследования показали, что ППГ состоят преимущественно из шпинелей (с высоким содержанием хрома), кальций- и магнийалюминатных силикатов. Среди минералов преобладает шпинель — до 60 мас. %, которая образует довольно крупные кристаллы (средний размер 0,2–0,4 мм) октаэдрической формы розового и красного цвета. Присутствие шпинели улучшает огнеупорные свойства вяжущих материалов, но снижает их прочность. Для кратковременного хранения сырья и огнеупорных материалов в качестве подложки предложен водонепроницаемый экран в виде геомембраны.

Библиографический список

1. Продукт плавящийся глиноземистый. Технические условия ТУ 23.20.13-005-73623358–2021. ООО «Ключевский завод ферросплавов»; 2021. — 6 с.
2. Продукт плавящийся глиноземистый ППГ-50, ППГ-60, ППГ-70. Технические условия ТУ ВУ 691918593.002–2019. http://tsplav.by/img/gallery/tu_ppg.pdf.
3. Некрасов, К. Д. Жаростойкий бетон на основе шлаков ферросплавов / К. Д. Некрасов, А. Н. Абызов. — М. : Наука, 1986. — С. 109–122.
4. Абызов, А. Н. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 15–18.
5. Абызов, А. Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов [и др.] // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». — Екатеринбург : ООО УИПЦ, 2012. — С. 304–306.
6. Перепелицын, В. А. Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
7. Перепелицын, В. А. Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, Ч. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.
8. Давыдов, С. Я. Использование геомембранных экранов на горнопромышленных предприятиях / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, Р. А. Апакашев [и др.] // Изв. вузов. Горный журнал. — 2018. — № 8. — С. 16–22.
9. Давыдов, С. Я. Складирование сырья стройиндустрии / С. Я. Давыдов, А. Н. Семин, Н. В. Гревцев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 20–22.
10. Пат. 2692635 Российская Федерация. Способ создания водонепроницаемого экрана / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Гревцев Н. В., Здоровец И. Л., Фоминых А. В., Белов В. А. — № 2018122731 ; заявл. 21.06.2018 ; опубл. 25.06.2019, Бюл. № 18. ■

Получено 17.09.21

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, О. О. Казак,
С. А. Федоров, В. А. Перепелицын,
В. Н. Арзамасцев, А. В. Крутиков,
Д. И. Симисин, 2022 г.

Д. т. н. В. А. Соколов¹ (✉), д. т. н. М. Д. Гаспарян², к. т. н. С. С. Киров¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

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

УДК 666.762.11.046.512:666.1.031.5

ПЛАВНОЛИТЫЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Приведены сведения о разных видах плавнелинитых высокоглиноземистых огнеупоров: корундовых, ($\alpha+\beta$)-глиноземистых и корундошпинелидных. Показано, что ($\alpha+\beta$)-глиноземистый огнеупор МК-1 в расплавах электровакуумного стекла С52-1 и оптического стекла СО-33М находится на одном уровне по коррозионной стойкости и склонности к выделению пороков (газового пузыря) с огнеупором Jargal М. Корундошпинелидные огнеупоры МК-4 и МК-13 характеризуются высоким качеством и могут быть рекомендованы для варки электровакуумных, оптических и других стекол. Отмечена необходимость создания промышленного производства плавнелинитых высокоглиноземистых огнеупоров на основе отечественных разработок с учетом лучших зарубежных достижений.

Ключевые слова: плавнелинитые высокоглиноземистые огнеупоры, дуговая печь, ($\alpha+\beta$)-глиноземистый огнеупор, корундошпинелидный огнеупор, коррозионная стойкость, стекловаренная печь, электровакуумное стекло С52-1, оптическое стекло СО-33М.

Плавнелинитые высокоглиноземистые (корундовые) огнеупоры, занимающие второе место по масштабам производства и применения после бадделитокорундовых, широко используются в металлургии и стекловарении. Основное применение плавнелинитых высокоглиноземистых огнеупоров разных видов за рубежом приходится на стекловую промышленность, а также для производства специальных стекол (оптических, электровакуумных, светотехнических, медицинских и др.) благодаря минимальной склонности к выделению пороков в стекломассе и высокой коррозионной стойкости.

В России из плавнелинитых высокоглиноземистых материалов производятся только корундовые огнеупоры КЭЛ-93 и КЭЛ-95 (АО «Подольские огнеупоры», табл. 1). Аналогичную продукцию (огнеупоры марок КЭЛ-93 и КЭЛ-95) выпускает также завод «Казогнеупор» в Республике Казахстан. Эти огнеупоры применяют главным образом в металлургических печах. Использование их в стекловарении, особенно при производстве специальных стекол, край-

не ограничено из-за повышенных требований к качеству огнеупора. Кроме того, стекловаренная промышленность испытывает высокую потребность в ($\alpha+\beta$)-глиноземистых огнеупорах, которые отечественная промышленность не производит.

При отсутствии отечественного производства плавнелинитых высокоглиноземистых материалов для стекловаренных печей потребность разных отраслей стекловарения с повышенными требованиями к качеству продукции удовлетворяется поставками импортных огнеупоров. Основными зарубежными производителями и поставщиками высокоглиноземистых огнеупоров разных видов для российских стекловаренных предприятий являются фирмы SEPR (Франция), MOTIM (Венгрия), RHI (Австрия); в последние годы появились предложения о поставках плавнелинитых огнеупоров от китайских производителей. Наиболее распространенными плавнелинитыми высокоглиноземистыми огнеупорами зарубежного производства являются α -глиноземистые (корундовые), ($\alpha+\beta$)-глиноземистые и β -глиноземистые огнеупоры, различающиеся по составу кристаллической фазы (см. табл. 1) [1–4].

Систематические работы по созданию новых плавнелинитых высокоглиноземистых огнеупоров для разных отраслей промышленности, проведенные в ГосНИИсте́кла, МГОУ(ВЗПИ) и МИСиС, позволили разработать ряд новых марок огнеупоров, их технологию производства с выпускном опытно-промышленных партий [5]. Ниже



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

Таблица 1. Характеристика промышленных плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров

Огнеупор (производство)	Химический состав, мас. %						Минеральный состав, об. %			Кажущаяся плотность, г/см ³
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO + CaO	Na ₂ O	корунд	β-глинозем	стекло- фаза	
КЭЛ-95	95,0	2–4	0,05	0,07	0,5	0,6	96	–	4	3,00
КЭЛ-93	93,0	3–5	0,05	0,07	0,5	0,6	95	–	5	2,80
Jargal M (SEPR)	95,0	0,5	(CaO + TiO ₂ + Fe ₂ O ₃) < 0,5			4,0	45	53	2	3,30
Jargal H (SEPR)	92,0		Другие 1,0			7,0	2	98	–	2,80
Corvisit AB (MOTIM)	94,9	1,00	(TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + MgO + + CaO) < 0,3			–	45	53	2	3,17
Corvisit-320 (MOTIM)	98,5	0,25	–	0,07	0,10	0,9	90	4	6	3,30
Monofrax M (RHI)	94,7	1,00	Другие < 0,5			4,0	40	58	< 2	3,17
Monofrax H (RHI)	93,6	–	Другие < 0,5			6,0	–	100	–	2,89

приведена характеристика (α+β)-глиноземистого огнеупора МК-1:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	93,8
Na ₂ O.....	3,3
SiO ₂	0,9
ZrO ₂	1,5
B ₂ O ₃	0,5
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	44
β-глинозем.....	53
бадделейт.....	1
стеклофаза.....	2
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,3
Открытая пористость, %.....	1–3
Предел прочности при сжатии, МПа.....	220

Огнеупор состоит примерно из равных количеств кристаллов корунда и β-глиноземистой фазы (Na₂O·Al₂O₃), а также содержит примерно 2 % стеклофазы (рис. 1). Корунд присутствует в виде зерен неправильной формы размерами 0,07–0,70 мм; β-глинозем наряду с правильными удлиненно-таблитчатыми формами образует ксеноморфные выделения, как правило, совместно с бадделейтом. Стеклофаза содержит

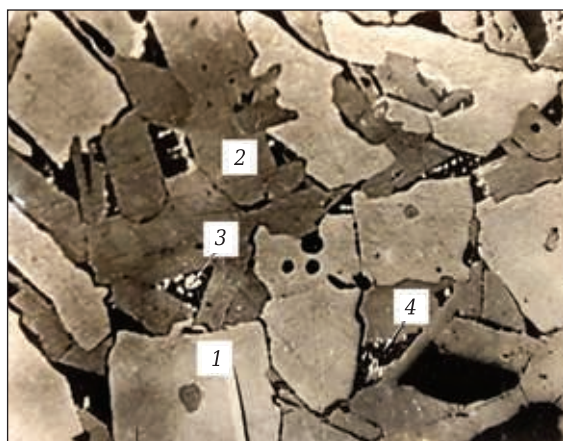


Рис. 1. Микроструктура плавнелитого (α+β)-глиноземистого огнеупора МК-1: 1 — корунд; 2 — β-глинозем; 3 — бадделейт; 4 — стеклофаза

включения угловатой формы внутри кристаллов β-глинозема либо между его кристаллами в агрегатах.

Испытания огнеупора МК-1 на коррозионную стойкость проводили в статических условиях в расплавах электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 и оптического ситаллизирующего СО-33М. Одновременно для сравнения испытывали образцы зарубежных промышленных огнеупоров Jargal M и Monofrax M. Результаты коррозионных испытаний показали, что (α+β)-глиноземистый огнеупор МК-1 находится на одном уровне по коррозионной стойкости с зарубежными материалами (табл. 2). Склонность огнеупора к выделению пороков при их контакте со стекломассой является второй важной эксплуатационной характеристикой. Эти испытания проводили по отраслевым методикам ГОИ им. С. И. Вавилова (ОСТ 3-4286–78), НИИЭС (СТП ТХ.027.215–83) и ГосНИИстекла (СТП 38-14–79).

По методике НИИЭС индекс пузыреобразования K_p определяет количество газовых пузырей размерами более 0,1 мм на 1 см² поверхности, занимаемой каплей стекла. В соответствии с методикой качество огнеупора, имеющего по шкале эталонов $K_p = 1÷8$, оценивается как высокое. Огнеупоры с $K_p \geq 20$ характеризуются как низкого качества и не рекомендуются для варки электровакуумных стекол [6]. По результатам испытаний огнеупор МК-1 в соответствии со шкалой эталонов относится к огнеупорам высокого качества (рис. 2).

Возможность образования пузырей (пузырность стекла $P_{ст}$) на контакте огнеупор – стекло определяли по среднему числу пузырей, приходящихся на 1 г массы стекла, после выдерживания его расплава на контакте с огнеупором при заданной температуре (методика ГОИ им. С. И. Вавилова). Температура испытаний 1020 и 1100 °С для оптических стекол ТК14 и ТК16 соответствует температуре их выработки. Для сравнения испытывали на пузырность об-

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики плавленолитых ($\alpha+\beta$)-глиноземистых огнеупоров*

Огнеупор	Скорость коррозии в расплаве стекла, мм/сут		Индекс пузыреобразования (K_n) при контакте со стеклом C52-1 (t 1250 °C, τ 24 ч)	Пузырность ($P_{ст}$) при контакте со стеклом	
	CO-33M (t 1500 °C, τ 24 ч)	C52-1 (t 1450 °C, τ 24 ч)		TK14 (t 1020 °C)	TK16 (t 1100 °C)
МК-1	0,30	0,65	7,0–2,9	20	20
Jargal M	0,30	0,55	7,0–1,0	–	–
Monofrax M	0,25	0,60	–	33	16

* t — температура испытаний; τ — продолжительность испытаний. Температура начала выделения (выплавления) стеклофазы $T_{нвс}$ всех огнеупоров выше 1500 °C.



Рис. 2. Капли электровакуумного стекла C52-1 после испытаний на пузыреобразование при контакте с огнеупором Jargal M (а), МК-1 (б) и БКЧ-33 (в)

разцы промышленного огнеупора Monofrax M — аналога огнеупора Jargal M, который используют для футеровки печей в производстве стекол ТК14 и ТК16. $T_{нвс}$ определяли по методике ГосНИИстекала. По результатам испытаний эксплуатационных свойств огнеупор МК-1 рекомендован для футеровки варочных и выработочных бассейнов стекловаренных печей в производстве стекла C52-1, ТК14 и CO-33M.

Производственные испытания 45 промышленных брусков из огнеупора МК-1 размерами 600×300×250 и 500×300×250 мм проведены в газозлектрической ванной печи филиала № 1 ГОИ им. С. И. Вавилова, предназначенной для варки стекла CO-33M при 1580 °C. Результаты испытаний показали преимущества огнеупора МК-1 по сравнению с огнеупором БКЧ-33 по коррозионной стойкости и влиянию на качество получаемой продукции.

Для опытно-промышленного производства огнеупора МК-1 разработаны ТУ 1594-006-549103-2004 «Изделия плавленолитые высокоглиноземистые для стекловаренных печей», в соответствии с которыми на Щербинском заводе электроплавящихся огнеупоров (ЩЗЭПО) была выпущена партии огнеупоров МК-1 в виде брусков (40 брусков общей массой 5 т). Механически обработанный брусок из огнеупора МК-1, раскладка брусков в электрической ванной печи прямого нагрева Лыткаринского завода оптического стекла и огнеупорная кладка печи для варки стекла ТК14 показаны на рис. 3.

Плавленолитой корундошпинелидный огнеупор МК-4 разработан в соответствии с рекомендациями авторов статьи [7] и предназначен в первую очередь для футеровки стекловаренных печей для варки оптических, электровакуумных и других технических стекол с высокими требо-

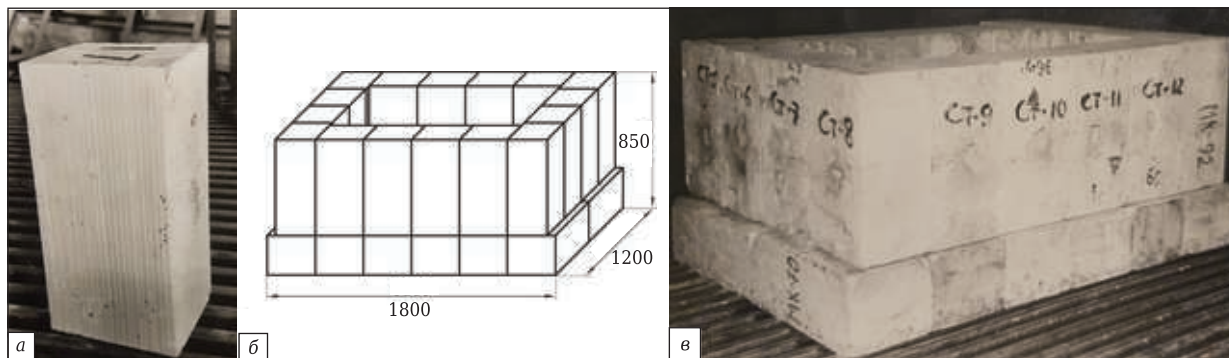


Рис. 3. Промышленный брусок Б-2 (600×300×250 мм) из огнеупора МК-1 (а), раскладка брусков (б) и огнеупорная кладка стекловаренной печи (в) для варки оптического стекла ТК14

ваниями к качеству продукции. Характеристика огнеупора МК-4 приведена ниже:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	93,7
MgO.....	5,5
SiO ₂	0,4
Na ₂ O.....	0,4
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	90
шпинель (MgAl ₂ O ₄).....	8
стеклофаза.....	2
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,5
Открытая пористость, %.....	1–4
Предел прочности при сжатии, МПа.....	230
T _{нвс} , °C.....	> 1500

Структура огнеупора представлена кристаллами корунда (90 %), шпинелидом MgAl₂O₄ и небольшим количеством стеклофазы (2 %), распределенной между отдельными кристаллами корунда (рис. 4). Порядок кристаллизации фаз при формировании структуры определяется по степени совершенства и соотношению фаз: первым кристаллизуется корунд, затем между сформировавшимися кристаллами при последующей кристаллизации образуется фаза с близкой отражательной способностью — шпинель.

Коррозионные испытания огнеупора МК-4 в динамических условиях ПО «Рубин» в расплавах оптических стекол показали его высокую стойкость при варке промышленного свинцовосиликатного стекла ВС-92 для волоконной оптики (табл. 3). Огнеупор также следует считать перспективным для варки лазерного фосфатного стекла ГЛС-25. Качественная оценка пузыреобразования позволила отнести огнеупор МК-4 к материалам высокого качества при контакте

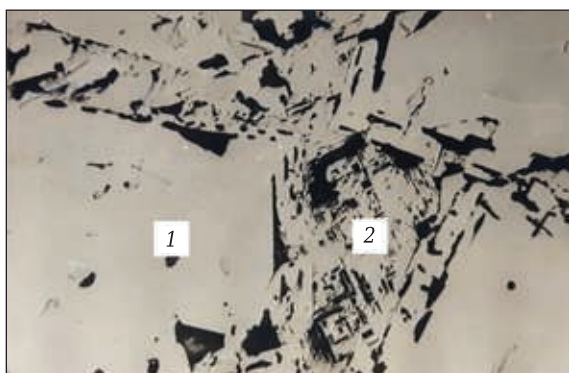


Рис. 4. Микроструктура плавнелитого корундошпинелидного огнеупора МК-4: 1 — корунд; 2 — шпинель

со стеклом ВС-92 ($K_n = 4,8$) и ГЛС-25 ($K_n = 5,9$). Кроме того, показана перспективность этого огнеупора для футеровки печей электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 и листового натрийкальцийсиликатного [8].

Результаты экспериментальных работ на модернизированной дуговой печи ДС-0,5 показали возможность производства технологичных изделий из плавнелитого корундошпинелидного огнеупора МК-4 при плавлении в окислительном режиме, заливке расплава в графитовые формы и отжига отливок в термоящиках. Изложенные положения явились основой технологического регламента опытно-промышленного производства огнеупорных стеновых изделий марки МК-4. Разработанные ТУ 21-0287132-07–90 «Корундовые огнеупорные изделия для оптического стекловарения» определили требования к качеству огнеупора МК-4. В соответствии с разработанной технической документацией в дуговой печи ДС-0,5 ЦЗЭПО по заказу ПО «Рубин» было произведено 5 т корундошпинелидного огнеупора МК-4 для футеровки печей варки оптических стекол.

Характеристика корундошпинелидного огнеупора МК-13 с повышенным содержанием стеклофазы, обеспечивающей высокую технологичность изготовления крупногабаритных блоков, приведена ниже:

Химический состав, мас. %:	
Al ₂ O ₃	87,3
ZrO ₂	6,0
MgO.....	3,0
SiO ₂	3,0
Na ₂ O.....	0,7
Фазовый состав, об. %:	
корунд.....	85
шпинель (MgAl ₂ O ₄).....	5
бадделейт.....	5
стеклофаза.....	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,6
Открытая пористость, %.....	1–4
Предел прочности при сжатии, МПа.....	250
T _{нвс} , °C.....	> 1500

Структура огнеупора МК-13, по данным петрографического анализа, сформирована главным образом корундом; в подчиненном количестве присутствуют шпинель и бадделейт. Содержание стеклофазы, заполняющей промежутки между кристаллами корунда, порядка 5 %.

Сравнительные испытания на коррозионную стойкость образцов огнеупора МК-13 и других плавнелитых глиноземистых и бадделейтокорундовых материалов проводили в расплавах

Таблица 3. Коррозионная стойкость корундошпинелидного огнеупора МК-4 в расплавах оптических стекол

Огнеупор	Разъедание образца огнеупора*, об. %, в стекле марки					
	Ф6 (1460 °C)	ВС-92 (1450 °C)	ТК16 (1450 °C)	ТК21 (1450 °C)	К8 (1450 °C)	ГЛС-25 (1200 °C)
МК-4	5,2	1,0	11,3	31,7	2,1	5,3
БКЧ-33	2,4	1,9	1,9	25,6	3,3	–

* В скобках указана температура испытания.

натрийкальцийсиликатного и электровакуумного боросиликатного стекла С52-1 в статических условиях ($\tau = 24$ ч). Результаты этих испытаний (табл. 4) свидетельствуют, что по коррозионной стойкости огнеупор МК-13 в расплавах исследуемых стекол находится на одном уровне с огнеупором Jargal M.

Для промышленного производства огнеупора МК-13 в дуговых печах ОКБ-2130 и РКЗ-6ИК с массой сливаемого расплава 3 и 6 т соответственно разработаны технологическая инструкция ТИ 0287132-029-92 «Изготовление корундовых огнеупорных изделий» и ТУ 21-0287132-12-91 «Плавнелитые корундовые огнеупорные изделия для электровакуумного стекла». Первая партия 10 т огнеупора для варки стекла С52-1 была поставлена в ЛОЭП «Светлана» (Санкт-Петербург). Общий выпуск огнеупоров МК-13 в промышленных печах ОКБ-2130 и РКЗ-6ИК ЦЗЭПО превысил 80 т. Изделия прошли производственные испытания в варочных и выработочных бассейнах стекловаренных печей клинского завода «Термоприбор», Гостомельского стеклозавода, завода «Победа Труда» (Республика Татарстан).

Приведенные материалы свидетельствуют об острой необходимости обеспечения плавнелитыми высокоглиноземистыми огнеупорами предприятий по производству специальных

Таблица 4. Коррозионная стойкость плавнелитых огнеупоров в расплавах стекол

Огнеупор	Скорость коррозии огнеупора, мм/сут, в расплаве стекла		
	натрийкальцийсиликатного		боросиликатного С52-1
	при 1300 °С	при 1400 °С	при 1450 °С
МК-13	0,15	0,55	0,60
МК-1	0,20	0,65	0,70
МК-4	0,15	0,60	0,70
Jargal M	0,20	0,60	0,65
Бк-33	0,10	0,20	0,40

стекол (оптических, электровакуумных, светотехнических, медицинских и др.), полностью зависящих от зарубежных поставок, что противоречит экономической безопасности РФ. В то же время Россия располагает достаточным объемом научно-технологической документации, а главное, опытом производства плавнелитых корундовых, $(\alpha+\beta)$ -глиноземистых и корундошпинелидных огнеупоров. Все это является основой для создания отечественного производства плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров новых типов, не уступающих по своим качественным показателям зарубежным аналогам и необходимых для предприятий — производителей специальных стекол.

Библиографический список

1. Проспект SEPR Group. Refractory products for glass furnaces. — 2000. — 64 с.
2. Проспект MOTIM «Fused cast refractories Ltd». — 2017. — 31 с.
3. Проспект MOTIM «Fused cast refractory blocks for glass industry». — 1998. — 15 с.
4. Проспект RNI «Огнеупорные материалы для стекольной промышленности». — 2011. — 35 с.
5. **Соколов, В. А.** Новые типы плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 55.

6. **Орлов, Д. Л.** Сравнительная оценка качества плавнелитых огнеупоров / Д. Л. Орлов, В. В. Кирюхин, О. Н. Попов [и др.] // Стекло и керамика. — 1986. — № 4. — С. 12, 13.

7. **Соколов, В. А.** О взаимодействии плавнелитых огнеупоров с расплавами оптических стекол / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров // Новые огнеупоры. — 2021. — № 11. — С. 31–35. ■

Получено 07.11.21

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. С. Киров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ИССМС 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ И КОМПОНЕНТАМ

7–8 февраля 2022 г. Амстердам, Нидерланды



www.waset.org

К. х. н. **А. П. Малахов**^{1,2}, д. т. н. **А. Л. Юрков**^{1,2} (✉), **А. Е. Пылаев**¹,
д. х. н. **В. В. Авдеев**²

¹ ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»,
г. Тула, Россия

² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

УДК 661.666.23:539.232]:669.713.7

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассмотрены особенности использования материалов на основе терморасширенного графита в качестве барьерных материалов в электрических ваннах. Проанализированы опыт промышленного применения графитовой фольги в качестве барьерного слоя для защиты футеровки электролизера, а также преимущества и недостатки графитовой фольги в этом применении. Предложено направление в улучшении свойств барьерных материалов с применением антиокислительной пропитки.

Ключевые слова: терморасширенный графит (ТРГ), графитовая фольга (ГФ), электролиз алюминия, криолит, барьерный слой.

ВВЕДЕНИЕ

В металлургии применяют большое количество углеродных материалов: электроды для дуговых сталеплавильных печей, аноды и катоды для электролитического производства алюминия, углеродные блоки для футеровки доменных печей. Как правило, углеродные изделия в металлургии — это крупногабаритные изделия, получаемые по традиционным технологиям.

В металлургии алюминия материалы на основе терморасширенного графита (ТРГ) применяют в качестве барьерных материалов в электрических ваннах [1, 2]. Известные алюминиевые компании [3] начали проводить промышленные эксперименты по применению материалов на основе ТРГ более 15 лет назад, и стадия промышленных экспериментов плавно перешла в стадию промышленного применения. Для получения ТРГ используют интеркалированные соединения графита (ИСГ), переходящие в окисленный графит. При термоударе окисленный графит расширяется в 40–80 раз, удельная поверхность образующегося при ударной термообработке ТРГ может составлять от 40 до 200 м²/г.

Лабораторные эксперименты показывают, что графитовая фольга имеет уникальную структуру и крайне малую газопроницаемость,

является благодаря отсутствию смачивания идеальным барьером для проникновения алюминия и обладает хорошими барьерными свойствами для диффузии криолита и натрия в алюминиевых электролизерах. Открытыми остаются вопросы диффузии натрия через уплотненный материал на основе ТРГ (графитовую фольгу), а также о вкладе в проникновение через барьерный слой паров натрия и расплава фтористых солей натрия.

БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ФУТЕРОВКЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВАНН

Огнеупорный слой катода электролитической ванны для получения алюминия (рис. 1) состоит из алюмосиликатных огнеупоров [4, 5]. Эти материалы могут взаимодействовать с криолитом и парами натрия, проникающими через углеродные катодные блоки. Последствия реакций криолита и натрия с алюмосиликатами негативны. Теплопроводность огнеупорного и теплоизоляционного слоев катода при этом возрастает, что приводит к изменению теплового баланса электролитической ванны и работы ванны. Объемный эффект большинства реакций между криолитом и компонентами алюмосиликатных огнеупоров положителен, что может привести к поднятию подины, развитию механических напряжений и появлению трещин в катодных блоках [4–6].

В производственной практике в качестве барьеров для проникновения криолита в огнеупорный слой были испытаны многие материалы. Эти материалы включали порошок глинозема, углеродистую подовую массу, красный строи-



А. Л. Юрков

E-mail: andrey.yurkov@tech.chem.msu.ru

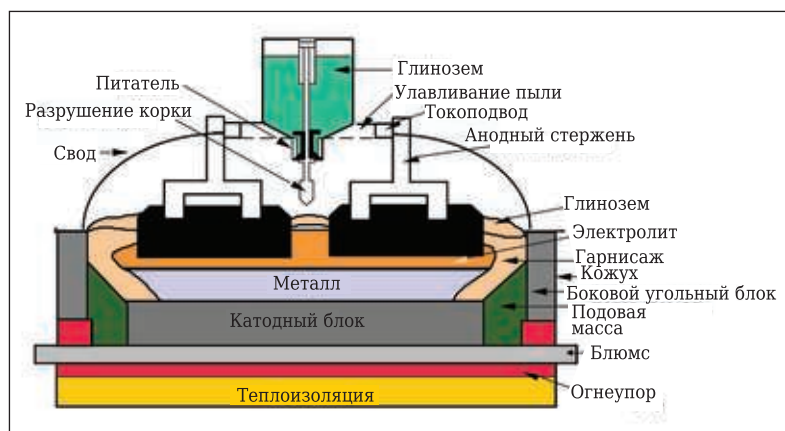


Рис. 1. Сечение электролитической ванны

тельный кирпич, кремнеземистый, высокоглиноземистый и муллитовый огнеупор, оконное стекло, стальные пластины, плиты из низкоцементного и карбидкремниевого бетона и др.

С химической точки зрения хорошими барьерами для проникновения криолита могли бы стать оксид олова, оксид никеля, соединения оксида никеля и оксида цинка, феррит никеля. Сложность заключается в изготовлении из этих соединений удобоукладываемых слоев материалов с низкой пористостью. Кроме того, таким материалам сложно конкурировать с алюмосиликатами с экономической точки зрения.

Графитовая фольга (ГФ), или уплотненный ТРГ, является перспективным барьерным материалом для проникновения алюминия и криолита.

ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

ГФ является уникальным уплотнительным материалом, обладающим такими свойствами, как высокая стабильность от -270 до 450 °C на воздухе и при давлении до 40 МПа, химическая стойкость в присутствии органических растворителей, неокисляющих кислот и оснований в диапазоне pH от 0 до 14, механическая прочность и упругость. ГФ получают прессованием ТРГ, а ТРГ получают термической деструкцией интеркалированных соединений графита (ИСГ). Быстрый нагрев образцов ИСГ до высокой температуры (700 – 1000 °C) вызывает распад интеркалятов и выход газообразных продуктов разложения в межслоевое пространство. Из некоторых ИСГ с кислотами и солями получают ТРГ, который имеет вспененную углеродную структуру и используется для производства углеродных материалов и изделий низкой плотности. Варьируя давление прессования, можно из одного и того же образца ТРГ получить углеродные материалы с разной пористостью и плотностью.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГФ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВАННАХ

В Объединенной компании РУСАЛ [1–3] при опробовании ГФ в цоколе электролизеров до-

стигнуты хорошие результаты; разработано несколько вариантов конструктивного оформления применения ГФ. Промышленное опробование подтвердило заключение лабораторных испытаний о том, что ГФ останавливает проникновение алюминия: алюминий растекается по поверхности ГФ, поскольку она абсолютно не смачивается алюминием. Отсутствие деформаций теплоизоляционных слоев обусловлено незначительной толщиной линзы, которая увеличивает высоту барьерного слоя относительно

проектного значения всего на 40 мм [2]. Столь незначительное увеличение высоты барьерного слоя обусловило также минимальные деформационные изменения катодных стержней.

Промышленные эксперименты, включающие аутопсию («сухую выбойку»), показали [2], что спустя 2310 сут ГФ сохранила свои свойства; проникновения фтористых солей в теплоизоляционный слой футеровки не произошло.

Разработана двухслойная конструкция цоколя электролизера с использованием двух видов неформованных огнеупоров. Применение барьерного слоя из ГФ открывает возможности рециклинга — повторного использования неформованных огнеупоров в качестве теплоизоляционного слоя футеровки.

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГФ

Как отмечено ранее, производители алюминия использовали множество вариантов барьерных материалов, ориентируясь, как правило, на их невысокую стоимость, сравнимую со стоимостью применяемых футеровочных материалов. Химическими барьерами для проникновения фтористых солей натрия и алюминия могут быть оксиды олова, цинка и никеля. Теоретически барьерный слой может иметь небольшую высоту (что вносит существенный вклад в экономию), однако встает вопрос об изготовлении плотных крупногабаритных пластин из этих материалов.

Из ТРГ можно изготовить ГФ разной толщины (рис. 2). Частицы ТРГ хорошо прессуются без применения временных связующих. Прокаткой пенографита получают ГФ. Прессование при низком давлении обеспечивает получение высокопористых и низкоплотных углеродных материалов, прессование при высоком давлении — плотной, прочной и гибкой ГФ.

Использование в качестве исходного материала для изготовления ГФ частиц ТРГ, а также отсутствие необходимости в какой-либо термообработке позволяют получать материал, сочетающий некоторую конструкционную проч-

ность и возможность сгибать и скатывать ГФ в рулоны. Это сочетание позволяет легко проводить монтажные работы, обеспечивает удобоукладываемость ГФ. Кроме того, прочность ГФ может быть повышена армированием нержавеющей сталью [7] или углеродным волокном [8].

Поскольку ТРГ легко прессуется, толщину ГФ можно варьировать в достаточно широких пределах. Наиболее часто применяемая толщина ГФ 0,3 мм, что вполне достаточно, поскольку эффективность барьерных свойств определяется несмачиваемостью ГФ алюминием. Промышленные эксперименты, проведенные А. В. Прошкиным

[1, 2], показали, что ГФ является эффективным барьером для проникновения расплава алюминия даже на 3–4-м году службы электролизера.

Несомненным препятствием для широкого использования ГФ в качестве барьерного материала в металлургии является относительно невысокая температура службы в окислительных условиях. Непосредственно под подовым углеродным блоком температура составляет 900–920 °С (рис. 3). Такая же температура в зоне верхнего огнеупорного слоя; температура на границе нижнего огнеупорного слоя и верхнего теплоизоляционного слоя составляет 600–720 °С.

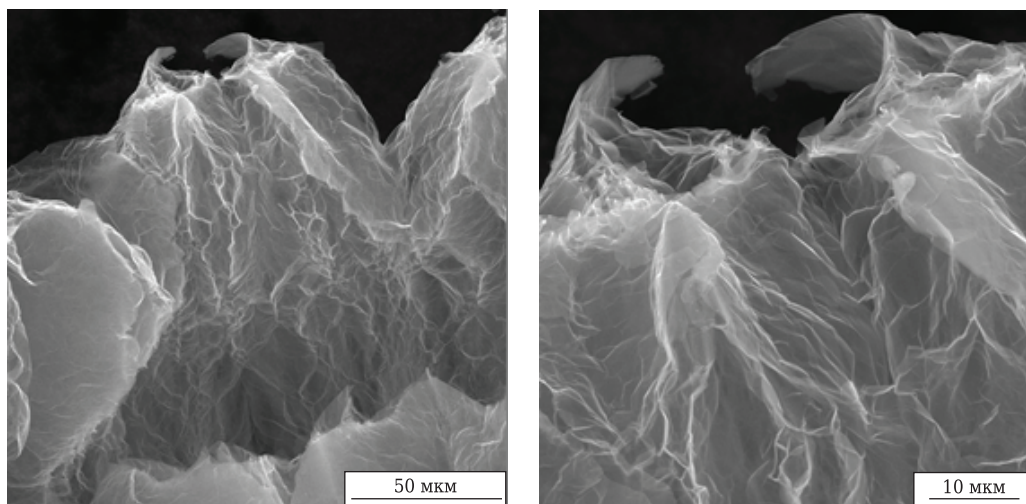


Рис. 2. Частицы ТРГ при разном увеличении

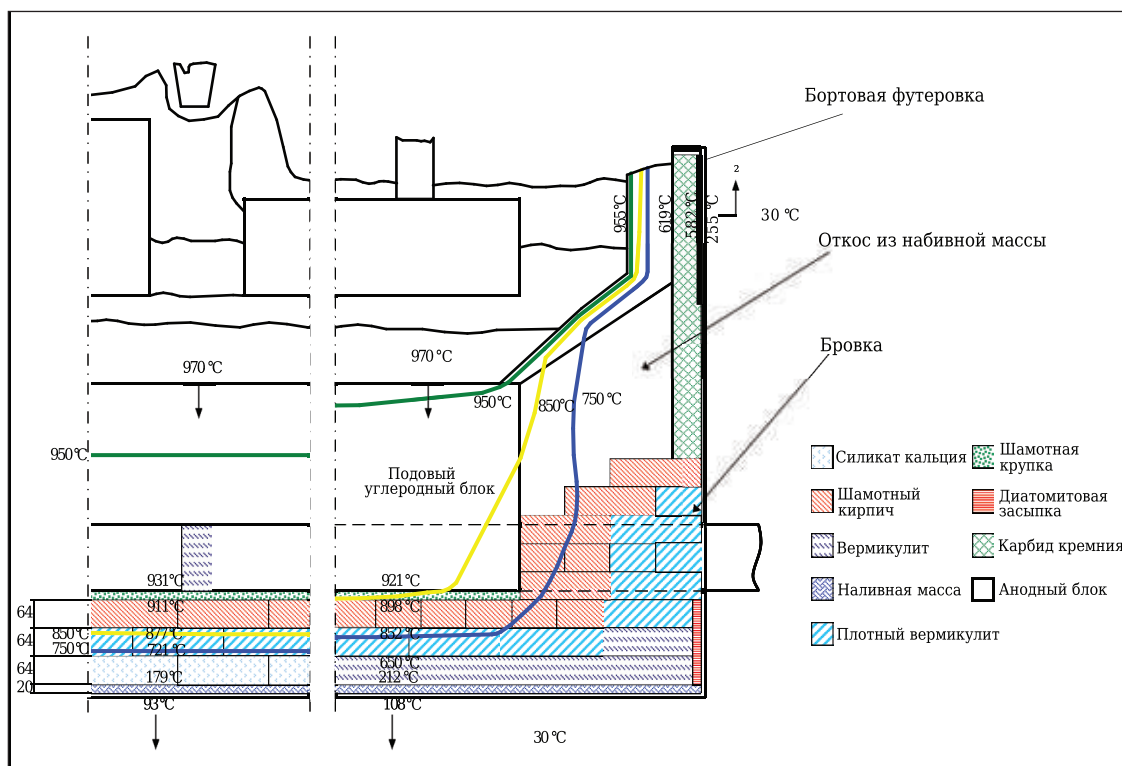


Рис. 3. Сечение футеровки катода электролитической ванны; показаны изотермические линии под углеродным катодным блоком в зонах верхнего огнеупорного слоя и верхнего теплоизоляционного слоя

Стойкость к окислению обычной ГФ невысока (рис. 4). Повышение температуры безопасной эксплуатации ГФ позволяет устанавливать барьер выше, а также обеспечивать повторную переработку огнеупорных материалов.

Повышения температуры безопасной эксплуатации ГФ можно достичь применением антиокислительных защитных покрытий и специальных методов термообработки. Данные по окисляемости (потери при прокаливании — *loss on ignition*) серийной графитовой фольги ГФ 1.0 при 670 °С в соответствии с DIN EN 14472 [9] приведены ниже:

Серийная ГФ (1,0 г/м ³) без обработки.....	17,5 %
Серийная ГФ (1,0 г/м ³) с антиокислительной обработкой.....	3,2 %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ГФ (уплотненный ТРГ) является перспективным материалом барьерного слоя для устранения протекания расплава алюминия и уменьшения проникновения фтористых солей натрия в подину электролитических ванн для получения алюминия.

ГФ обладает хорошей удобоукладываемостью и выполняет барьерные функции, обладая незначительной толщиной и массой. Для повышения прочности ГФ можно армировать. Недостаток ГФ

Библиографический список

1. **Patrakhin, I. Yu.** Barrier materials tested for cryolitic resistance methodology and expertise / I. Yu. Patrakhin, A. M. Pogodaev, A. V. Proshkin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 183–188.
2. **Патрахин, И. Ю.** Испытание барьерных материалов на криолитостойкость. Методика и опыт работы / И. Ю. Патрахин, А. М. Погодаев, А. В. Прошкин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2006. — № 5. — С. 49–54.
3. **Пат. 2606374 Российская Федерация.** Способ футеровки катодного устройства электролизера / Прошкин А. В., Левенсон С. Я., Пингин В. В., Морозов А. В., Калиновская Т. Г., Сбитнев А. Г. — № 20151309665 ; заявл. 24.07.2015 ; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
4. **Sørli, Morten.** Cathodes in aluminium electrolysis / Morten Sørli, Harald F. Øye ; 3rd ed. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2010. — 662 p.
5. **Yurkov, Andrey.** Refractories for aluminum. Electrolysis and cast house / Andrey Yurkov ; 2nd ed. — Springer Publishing House AG, 2017. — 267 p.

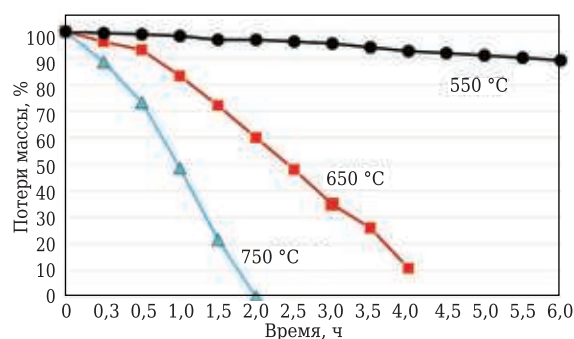


Рис. 4. Потери при прокаливании (окисляемость) серийно выпускаемой графитовой фольги ГФ 1.0 (1,0 г/см³) при разных температурах (указаны на кривых)

— относительно низкая стойкость к окислению, что препятствует выполнению функций барьера в зонах с относительно высокой температурой. Существуют методы повышения температуры безопасной эксплуатации ГФ с применением поверхностной обработки.

Работа была выполнена в рамках государственного задания по молодежной лаборатории. Тематика: «Исследование газопроницаемости и физико-химических свойств уплотнительных композиционных и углеродных материалов» (FEWG-2021-0014).

6. **Yurkov, Andrey.** Graphite foil as a barrier for the penetration of aluminum and cryolite into cathode lining / Andrey Yurkov, Artem Malakho, Viktor Avdeev // *TRAVAUX 49. Proceedings of the 38th International ICSOBA Conference*, 16–18 November 2020.
7. **Полезная модель к пат. 38376 Российская Федерация.** Армированный прокладочный материал и прокладка, выполненная из этого материала / Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З., Авдеев В. В. — № 2003134715/20 ; заявл. 01.12.2003 ; опубл. 10.06.2004.
8. **Пат. 2429211 Российская Федерация.** Способ получения армированной графитовой фольги, фольга и плетеная сальниковая набивка / Сорокина Н. Е., Трубиных И. Б., Тихомиров А. С., Шорникова О. Н., Кепман А. В., Малахо А. П., Селезнев А. Н., Годунов И. А., Авдеев В. В. — № 2010104529/03 ; заявл. 10.02.2010 ; опубл. 20.09.2011, Бюл. № 26.
9. **DIN EN 14772.** Quality assurance inspection and testing of gaskets in accordance with the EN 1514 and EN 12560 series of standards. ■

Получено 23.11.21

© А. П. Малахо, А. Л. Юрков, А. Е. Пылаев, В. В. Авдеев, 2022 г.

УДК 666.974.2:669.713.7

ЖАРОСТОЙКИЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОНТАЖА БРОВОК АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Представлены результаты разработки составов жаростойкого бетона на основе техногенного сырья для футеровки и монтажа бровок алюминиевых электролизеров. Установлено, что использование огнеупорного заполнителя на основе «идеальной» кривой рассеивания позволяет получить бетон с высокими качественными показателями.

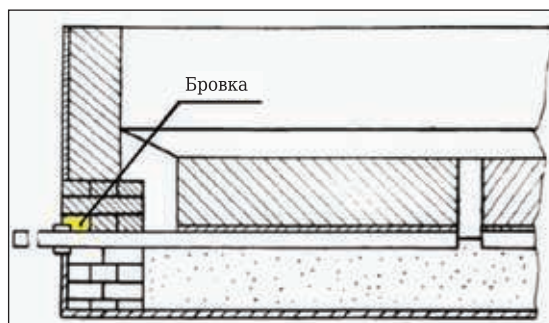
Ключевые слова: жаростойкий бетон, заполнитель, техногенное сырье, гранулометрический состав, алюминиевый электролизер.

В настоящее время при производстве первичного алюминия применяют электролизеры малой (до 100 кА) или средней (100–165 кА) мощности с непрерывным самообжигающимся анодом соответственно при боковом или верхнем токоподводе к нему, а также современные сверхмощные электролизеры с обожженными анодами (300–500 кА) [1, 2]. Рентабельность электролитического производства алюминия обуславливается типом электролизера, его конструктивными и технологическими особенностями, а также значительно зависит от срока службы электролизера. Одним из параметров, определяющих средний срок службы электролизеров любого типа, является стойкость футеровки катодного устройства к разрушающему воздействию разных факторов, возникающих при эксплуатации основного оборудования.

Футеровка катодного устройства алюминиевого электролизера состоит из углеродного, огнеупорного и теплоизоляционного слоев. Задача футеровки заключается в обеспечении устойчивости к термическому, химическому и физическому воздействиям компонентов расплава, а также в сохранении ее формы и объема. В качестве огнеупорных материалов используют алюмосиликатные изделия, в основном шамотные с содержанием Al_2O_3 28–45 % и SiO_2 55–72 %,

которые наиболее устойчивы к воздействию компонентов расплава, недороги и доступны для отечественной промышленности.

На сегодняшний день одним из мировых лидеров по производству первичного алюминия (3,6 млн т в год, или 5,6 % мирового производства, по данным за 2020 г.) является ОК РУСАЛ, в структуру которой входят крупнейшие алюминиевые заводы Российской Федерации: Красноярский, Братский, Саяногорский и др. На большинстве предприятий ОК РУСАЛ применяют электролизеры с самообжигающимися анодами с современной конструкцией футеровки катодного устройства шпангоутного типа, представляющей собой обечайку, стянутую шпангоутами, с днищем или без него [3]. Особенность футеровки такого типа заключается в том, что после установки катодных блоков по периферии цоколя выкладывается пояс из шамотного кирпича, так называемая «бровка» (см. рисунок); при этом кирпич тщательно подгоняется к выступающим над цоколем блокам. Назначение бровки — создание плотной среды вокруг катодных стержней,



Бровка футеровки катодного устройства алюминиевого электролизера



И. В. Гладких
E-mail: annagladkih78@mail.ru

препятствующей проникновению воздуха к угольной футеровке и проникновению расплава к катодным стержням. Бровка служит также основанием для установки боковых плит. Если это угольные боковые блоки, то между ними и стенкой кожуха заливают огнеупорный бетон или засыпают молотый шамотный порошок. Пространство между бровкой и подовыми блоками заполняют набоечной массой в виде периферийного шва. Для ускорения монтажа и улучшения качества бровки ее изготавливают из крупных шамотных блоков или жаростойкого бетона [1, 4].

В условиях повышения рентабельности производства первичного алюминия за счет сокращения затрат на капитальный ремонт электролизеров и снижения стоимости футеровочных материалов актуальным является повышение доли использования вторичных материальных и сырьевых ресурсов при изготовлении жаростойких бетонов и масс. В настоящей статье представлены результаты исследования техногенного сырья, используемого при разработке составов жаростойкого бетона для монтажа бровок алюминиевых электролизеров.

Состав жаростойкого бетона включал огнеупорный заполнитель на основе техногенного сырья — лома шамотных изделий, вяжущее — водную керамическую вяжущую суспензию (ВКВС) кремнеземистого состава, добавку, повышающую скорость твердения бетонной смеси — саморассыпающийся феррохромовый шлак по ТУ 14-11-325-97 «Шлаки феррохромовые самораспадающиеся для промышленности» (разработано Отделом металлургических шлаков АО «Уралмет»), а также тонкомолотый шамотный порошок (ПШТ) по ТТ СМЦ-06-2008 «Заполнители алюмосиликатные для алюминиевой промышленности» фракции мельче 0,088 мм для повышения огнеупорности и придания бетонной смеси пластичности.

Химический состав огнеупорного заполнителя, соответствующий требованиям ГОСТ 23037-99 «Заполнители огнеупорные», мас. %: Al_2O_3 35,60 (не менее 35,0 % по ГОСТ 23037-99), SiO_2 48,10, Fe_2O_3 2,75 (не более 6,5 % по ГОСТ 23037-99), CaO 0,18, TiO_2 1,20, MgO 0,57, $(Na_2O + K_2O)$ 3,13; $\Delta t_{прк}$ 8,60 %. Огнеупорность заполнителя составляла 1690 °C (не ниже 1690 °C по ГОСТ 23037-99), водопоглощение 12 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к заполнителям, изготовленным из брака и лома (не более 15 %).

ВКВС была получена механической активацией микрокремнеземистой пыли сухих газочисток открытых печей производства ферросилиция в щелочной среде с регулируемым pH в диапазоне 11–12. Плотность ВКВС 1,35–1,4 г/см³, вязкость 1,2–1,56 Па·с, объемная доля твердой фазы 0,3–0,5, что соответствует показателям

жидкого стекла [5]. Для ВКВС характерен полимеризационный характер твердения, который обеспечивает получение изделий с высокими эксплуатационными характеристиками без высокотемпературного обжига [6].

Химический состав феррохромового шлака, мас. %: CaO 35–40, SiO_2 25–30, MgO 15–20, Al_2O_3 5–14; модуль основности M_o $(CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ составляет 1,7, что позволяет отнести шлак к группе основных. В шлаке содержится более 70 % устойчивой формы двухкальциевого силиката (ларнита), что обеспечивает его использование в качестве отвердителя жидкостекольных вяжущих. Шлак представляет собой тонкодисперсный материал с развитой удельной поверхностью (2900–3000 см²/г) и содержит более 70 % частиц размерами менее 40 мкм.

Физико-химические показатели шамотного порошка ПШТ: содержание Al_2O_3 не менее 32 мас. %, Fe_2O_3 не более 5 мас. %; массовая доля влаги не более 5 %; огнеупорность 1630 °C; зерновой состав — проход через сетку № 0,09 не менее 70 % пробы.

Получение бетонов с заданными технологическими и физико-механическими свойствами осуществляется путем подбора оптимального гранулометрического состава заполнителя, позволяющего создать наиболее плотную упаковку зерен в смеси и сформировать прочную низкопористую структуру бетона. Для подбора оптимального гранулометрического состава заполнителя используется так называемая «идеальная» кривая просеивания, предложенная Фуллером, в соответствии с которой заполнитель характеризуется наименьшей межзерновой пустотностью при минимальной удельной поверхности частиц заполнителя [7, 8]. При подборе соотношения зерен разных размеров в соответствии с идеальной кривой смесь имеет максимальную подвижность при минимальном расходе цемента и менее склонна к расслаиванию. Идеальная гранулометрическая кривая по Фуллеру описывается уравнением

$$A_i = 100 - \sqrt{\frac{d_i}{D_{\max}}}, \quad (1)$$

где A_i — проход через сито с размером ячейки d_i , мас. %; d_i — размер ячейки сита, мм; $D_{\max}$ — максимальный размер зерна, мм.

При построении идеальной кривой предполагается, что частицы заполнителя имеют сферическую форму, что на практике обеспечить невозможно, поэтому на плотность упаковки частиц влияют форма зерен и шероховатость их поверхности. В публикации [7] при подборе оптимального гранулометрического состава заполнителя было предложено уравнение (2), которое учитывает влияние формы зерен, их взаимного сцепления, условий осуществления упаковки (показатель степени n), а также харак-

тера зерен заполнителя и типа бетона (коэффициент α):

$$A_i = [\alpha + (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{d_i}{D_{\max}}\right)^n] \cdot 100. \quad (2)$$

При этом интервалы возможных значений показателя степени свободы n и коэффициента α находятся в следующих пределах: $n = 0,5 \div 0,9$, $0 < \alpha < 0,4$.

При разработке оптимального состава бетонной смеси на основе техногенного сырья для монтажа бровок электролизеров исследовали влияние огнеупорного заполнителя на качественные показатели жаростойкого бетона. Для изготовления опытных образцов использовали заполнитель двух зерновых составов: состава № 1 без фракционирования с размерами зерен менее 5 мм с непрерывной гранулометрией и состава № 2, полученного на основе идеальной кривой рассеивания по уравнению (2), с использованием трех фракций: 5–3, 3–1 и мельче 1 мм. С учетом ранее проведенных исследований приняли $n = 0,7$, $\alpha = 0,1$; содержание фракций составило, мас. %: 5–3 мм 27, 3–1 мм 33, мельче 1 мм 40 [9]. При определении зернового состава учитывали содержание шамотного порошка ПШТ фракции мельче 0,088 мм, которое составляло 15 мас. %. Гранулометрический состав заполнителей приведен в табл. 1. Полученные данные

Таблица 1. Гранулометрический состав огнеупорного заполнителя

Фракция, мм	Содержание фракции заполнителя (техногенное сырье + ПШТ), мас. %		Полный остаток на контрольных ситах по ГОСТ 20910–2019, мас. %
	без фракционирования	по идеальной кривой рассеивания	
>5,0	1,1	0,9	0–5
5–2,5	7,9	12,4	10–40
2,5–1,25	21	11,7	20–60
1,25–0,63	18,3	15,6	40–85
0,63–0,315	15,5	24,7	60–95
0,315–0,16	9,3	17,0	80–100
0,16–0,088	12,7	5,2	–
0,088–0,063	4,6	12,4	–
< 0,063	9,6	0,9	–

свидетельствуют о том, что зерновой состав обоих типов огнеупорного заполнителя соответствует требованиям ГОСТ 20910–2019 «Бетоны жаростойкие», предъявляемым к заполнителям для получения бетона.

При подборе оптимального состава жаростойкого бетона содержание ВКВС в смеси варьировали в пределах 15–25 мас. % с интервалом 5 мас. %, содержание огнеупорного заполнителя — в пределах 65–75 мас. %. Количество шлака в сырьевой смеси было постоянным и составляло 10 мас. %. Бетонные массы готовили путем предварительного смешивания сухих компонентов, последующего введения ВКВС и перемешивания сырьевой смеси до получения однородной массы с помощью электродрели. Далее из полученной смеси на лабораторном вибростоле при частоте вибрации 40 колебаний/с в разъемных металлических формах формовали образцы в виде кубов с ребром 50 и 100 мм. Предварительную сушку и твердение образцов осуществляли на воздухе при температуре окружающей среды 20–25 °С в течение 3 сут, затем образцы извлекали из форм и сушили при 105 °С в течение 48 ч, после чего обжигали при 1000 °С.

Кажущуюся плотность, открытую пористость и предел прочности при сжатии образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Результаты исследований приведены в табл. 2–4.

Анализ полученных данных показал, что кажущаяся плотность образцов в зависимости от содержания в них вяжущего изменяется незначительно. Кажущаяся плотность образцов на основе заполнителя состава № 2 с идеальной гранулометрией выше (1,83–1,87 г/см³), чем у образцов на основе заполнителя состава № 1 с гранулометрией без фракционирования (1,58–1,64 г/см³). Открытая пористость и предел прочности при сжатии образцов (см. табл. 3, 4) существенно зависят от типа зернового состава заполнителя и температуры термообработки. Так, при 1000 °С у образцов на основе заполнителя гранулометрического состава № 2 отмечается сниже-

Таблица 2. Кажущаяся плотность образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Кажущаяся плотность образцов, г/см ³ , после термообработки					
	при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	1,64	1,62	1,58	1,68	1,66	1,62
№ 2	1,87	1,86	1,83	1,88	1,87	1,84

Таблица 3. Открытая пористость образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Открытая пористость образцов, %, после термообработки					
	при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	30,0	30,5	31,3	28,5	29,4	30,0
№ 2	28,8	26,6	27,5	20,2	19,6	18,9

Таблица 4. Предел прочности при сжатии образцов жаростойкого бетона

Гранулометрический состав заполнителя	Предел прочности при сжатии образцов, МПа, после термообработки								
	при 25 °С			при 105 °С			при 1000 °С		
	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС	с 15 % ВКВС	с 20 % ВКВС	с 25 % ВКВС
№ 1	6,1	6,2	6,5	15,3	15,1	15,5	29,7	31,2	33,4
№ 2	7,4	8,1	8,6	24,0	27,2	29,8	34,3	37,6	39,1

ние открытой пористости от 26,6 (при 105 °С) до 18,9 %, что связано, по-видимому, с усадочными явлениями. При этом у образцов на основе заполнителя гранулометрического состава № 1 открытая пористость практически не зависит от температуры термообработки и находится в пределах 28,8–31,3 %.

У образцов на основе заполнителя с идеальной гранулометрией, термообработанных при 105 °С, наблюдается почти двукратное увеличение предела прочности при сжатии по сравнению с образцами на основе огнеупорного заполнителя без фракционирования (24–29,8 и 15,1–15,5 МПа соответственно). Максимальные значения предела прочности при сжатии образцов на основе обоих видов заполнителя достигаются при 1000 °С и составляют 33,4 и 39,1 МПа соответственно. Увеличение содержания вяжущего в смеси также способствует улучшению прочностных характеристик бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что использование огнеупорного за-

полнителя на основе идеальной кривой рассеивания с применением корректирующих эмпирических коэффициентов ($n = 0,7$ и $\alpha = 0$) позволяет получить жаростойкие бетоны на основе техногенного сырья с более высокими физико-механическими показателями, чем при использовании заполнителя без фракционирования. С учетом того что жаростойкие бетоны подвергаются термообработке при первом пуске теплового агрегата и поэтому не требуют предварительной термообработки, предпочтительно использование составов с содержанием ВКВС в смеси 20 и 25 мас. %. Полученные жаростойкие бетоны после термообработки при 105 °С характеризуются следующими показателями: кажущаяся плотность 1,83–1,87 г/см³, открытая пористость 26,6–28,8 %, предел прочности при сжатии 24–29,8 МПа.

Таким образом, жаростойкий бетон на основе техногенного сырья может быть рекомендован для монтажа бровок алюминиевых электролизеров вместо традиционных материалов, что позволит снизить затраты на производство первичного алюминия.

Библиографический список

1. **Галевский, Г. В.** Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : уч. пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. — М. : Наука, 2008. — 529 с.
2. **Пингин, В. В.** Высокоамперные технологии РУСАЛа — 8 лет динамичного развития / В. В. Пингин, А. В. Завадяк, Г. В. Архипов [и др.] // 2-й международный конгресс «Цветные металлы-2010». — Красноярск : Версо, 2010. — С. 442–456.
3. Официальный сайт компании ОАО «Русал». — Режим доступа: <http://www.rusal.ru/>.
4. **Борисоглебский, Ю. В.** Металлургия алюминия / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин [и др.]. — Новосибирск : Наука, 2000. — 438 с.
5. **Гладких, И. В.** Оценка качества техногенного сырья Кузбасса для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов / И. В. Гладких // Экология и промышленность России. — 2016. — Т. 20, № 7. — С. 13–17.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
7. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
8. **Баженов, Ю. М.** Технология бетона / Ю. М. Баженов. — М. : Высшая школа, 1986. — 456 с.
9. **Гладких, И. В.** Влияние гранулометрического состава огнеупорного заполнителя из техногенного сырья на свойства жаростойкого бетона / И. В. Гладких // Труды Нижегородского гос. техн. ун-та имени Р. Е. Алексеева / НГТУ имени Р. Е. Алексеева. — 2015. — № 4 (111). — С. 159–164. ■

Получено 16.11.21
© И. В. Гладких, 2022 г.

Ибрагим М. И. Байоуми^{1,2}, Ахмед А. М. Эль-Амир¹, Сабри А. Эль-Кораши²,
Нассер Х. Шалаби³, Эмад М. М. Эвайс¹ (✉)

¹ Центральный металлургический научно-исследовательский институт (CMRDI), отделение огнеупоров и керамических материалов, Каир, Египет

² Университет Суэцкого канала, факультет естественных наук, кафедра химии, г. Исмаилия, Египет

³ Египетский научно-исследовательский институт нефти, Каир, Египет

УДК 666.972.11:[666.1.031.2/6:629.488.36.002.68(62)]

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОТ ДЕМОНТАЖА СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОПРОЧНОЙ АЛЮМОЦИРКОНИЙСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕМЕНТА

Низкоцементные алюмоцирконийсиликатные матрицы, обладающие очень высокой огнеупорностью, впервые были получены из промышленных отходов от демонтажа стекловаренных печей. Мелкодисперсные матричные смеси с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от 1 до 3 были сформированы из тонкодисперсных порошков с размером частиц менее 500 мкм, кальцинированного Al_2O_3 , огнеупорного цемента и микрокремнезема. Полученные шихты были смешаны с водой, отлиты в формы, извлечены из них, высушены и обожжены при разных температурах. Было обнаружено, что смесь с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3$ обладает максимальными прочностью (~ 132 МПа) и плотностью (2,76 г/см³) и самой низкой пористостью (1,42 об. %) при 1375 °С. Огнеупорная смесь с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3$ может применяться в качестве матрицы низкоцементных огнеупорных бетонов для футеровки некоторых зон цементных печей при эксплуатации до 1375 °С.

Ключевые слова: низкоцементные огнеупорные бетоны, промышленные отходы, алюмоцирконийсиликатная (AZS) матрица.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные бетоны (монолитные огнеупоры) — это неизбежные материалы, содержащие частицы разного размера, связанные со связующим (цементным, силикатным, фосфатным или алюминатным). Огнеупорные бетоны состоят из крупнозернистых заполнителей (каркаса огнеупорной массы) и матрицы из тонкомолотых материалов, заполняющей пустоты между заполнителями [1, 2]. От вида заполнителя зависят термостойкость, тепловое расширение и механические свойства бетонов, в то время как термохимические характеристики (реакции связывания, коррозионная стойкость, продолжительность схватывания, реология) определяются в основном компонентами матрицы [3].

По содержанию CaO огнеупорные бетоны можно разделить на бетоны со средним (обычным), низким и сверхнизким содержанием цемента; имеются также бесцементные бетоны. В бетонах со средним содержанием цемента $\text{CaO} > 2,5 \%$, с низким $1 \% < \text{CaO} < 2,5 \%$, со сверхнизким $0,2 \% < \text{CaO} < 1,0 \%$; в бесцементных бетонах $\text{CaO} < 0,20 \%$. В последнее время множество исследований направлено на уменьшение содержания CaO в огнеупорных бетонах, поскольку CaO склонен к образованию легкоплавких эвтектик с кремнеземом, железом, оксидом магния и щелочами, что ограничивает применение бетонов в высокотемпературных условиях [4]. Кроме того, по мере увеличения содержания цемента в бетоне возникает необходимость в большем количестве воды при изготовлении однородного теста. Вода испаряется в процессе спекания бетона, что приводит к его высокой пористости и, соответственно, к ухудшению механических характеристик при высоких температурах [5, 6].

Глиноземистые огнеупоры хорошо известны на рынке огнеупоров благодаря низкой теплопроводности, повышенной коррозионной



Эмад М. М. Эвайс
E-mail: dr_ewais@hotmail.com

стойкости и очень высокой прочности к механическим воздействиям, в частности пределу прочности при сжатии. Теплопроводность глинозема 28 Вт/(м·К) , ТКЛР $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в диапазоне $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [7, 8]. Глинозем обычно используют совместно с такими модифицирующими соединениями, как SiC , ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , для повышения вязкости разрушения [9]. Диоксид циркония обладает высокими плотностью (5850 кг/м^3) и температурой плавления ($2710 \text{ }^\circ\text{C}$), хорошей теплопроводностью ($1,8 \text{ Вт/(м·К)}$), а также отличной химической стойкостью к воздействию кислот, расплавленных солей и жидкого металла при высоких температурах, высокой прочностью и превосходной ударной вязкостью [10]. Частицы ZrO_2 придают матрице из оксида алюминия высокую ударную вязкость благодаря трансформации тетрагонально-моноклинной фазы [11–13]. Огнеупоры на основе Al_2O_3 и ZrO_2 (AZ-огнеупоры) благодаря их отличным механическим и термическим характеристикам широко применяют для футеровки желобов, плунжеров, труб, мешалок и каналов стекловаренных печей [14–16]. Алюмоцирконийсиликатные (AZS) огнеупоры получили широкое применение благодаря высокой удобоукладываемости SiO_2 при температуре окружающей среды и возможности образования муллита при высоких температурах [11, 17, 18]. Многие исследователи используют AZS-композиты в огнеупорных бетонах [17, 19–21]. Свободный SiO_2 может вступать в реакцию с химически активным Al_2O_3 , образуя муллит *in situ*, что придает алюмомуллитоциркониевым (AMZ) огнеупорам еще более высокую механическую прочность [22–24]. Авторы публикации [25] исследовали AMZ-композиты в зависимости от соотношения в них $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Сообщается также [15] о высокой коррозионной стойкости AMZ-изделий к расплавленному стеклу и предлагается использовать их для футеровки стекловаренных печей. Однако пока еще не было предпринято никаких попыток использования при изготовлении огнеупорных бетонов отходов от демонтажа футеровки стекловаренных печей, содержащей AMZ-материалы.

Авторы настоящей статьи смоделировали реакцию связывания между тонкомолотой матрицей ($< 500 \text{ мкм}$), чтобы имитировать взаимодействия, происходящие в бетоне. Это, в свою очередь, дает возможность сократить число опытов, необходимых для оптимизации количества всех компонентов бетона (из-за ограниченных условий испытаний).

Из отходов, полученных от демонтажа футеровки стекловаренных печей, были изготовлены низкоцементные AZS-матрицы. Были проведены испытания составов с разным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при моделировании реакций связывания в бетонах с низким содержанием цемента. Соотношение CaO/SiO_2 , в свою очередь, изменя-

лось по мере изменения силикатного компонента в изготовленных смесях. Результаты показали, что полученные матрицы отлично подходят для использования в качестве механически армированных наполнителей при производстве огнеупорных бетонов из Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 . То есть промышленные отходы, содержащие оксид алюминия и диоксид циркония в качестве основных компонентов для изготовления матрицы, являются дешевыми материалами для экономичного изготовления AZS-бетонов, которые можно использовать в качестве альтернативы дорогостоящим аналогам.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе был применен новый подход, основанный на моделировании реакции тонкодисперсных матриц ($< 500 \text{ мкм}$), составляющих 55,0 мас. % массы бетона (как рекомендовано в публикации [26]), чтобы найти оптимальный состав, гарантирующий получение наилучших показателей механической прочности. Доля тонкодисперсной матрицы (55,0 мас. %), состоящей из AMZ-материалов, кальцинированного Al_2O_3 , микрокремнезема и кальцийалюминатного цемента, была преобразована в 100 мас. % в реальной реакционной среде без учета менее значительного влияния крупнозернистого заполнителя ($> 500 \text{ мкм}$).

Материалы

AMZ-изделия, полученные от демонтажа стекловаренных печей Египта, были измельчены и просеяны до получения фракций 0,5–0,25 и 0,25–0,1 мм, а также частиц размерами менее 100 мкм. Кальцийалюминатный цемент (CAC) был предоставлен фирмой Kerneos из Северной Америки. Размер частиц CAC менее 90 мкм. Химический состав CAC приведен ниже:

Оксид.....	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
Содержание, мас. %....	$\geq 68,5$	$\leq 31,0$	$\leq 0,8$	$\leq 0,4$

Микрокремнезем (SF) и кальцинированный Al_2O_3 (CA) были поставлены с Синая для египетской горнодобывающей компании.

Характеристика образцов

Для моделирования реакций связывания в огнеупорных бетонах, содержащих мелкодисперсный AMZ-материал, испытывали шесть алюмосиликатных составов F1–F6 (табл. 1) при разных температурах. Смеси содержали разное количество воды для достижения необходимой консистенции. Далее смеси были залиты в формы и через 24 ч извлечены из них и подвергнуты отверждению при комнатной температуре в течение еще 24 ч, а затем были высушены при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Образцы были разрезаны

Таблица 1. Состав смеси для образцов синтезированных матриц

Обозначение смеси	Содержание в AMZ-смеси, мас. %, фракции, мм			CA	SF	CAC	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (по экспериментальным данным)	CaO/SiO ₂ (по расчету)
	0,5–0,25	0,25–0,10	<0,1					
F1	5	10	15	10	10	5	1,0	0,15
F2	5	10	15	11	9	5	1,22	0,16
F3	5	10	15	12	8	5	1,5	0,18
F4	5	10	15	13	7	5	1,86	0,21
F5	5	10	15	14	6	5	2,33	0,24
F6	5	10	15	15	5	5	3,0	0,29

на кубики с ребром 20 мм и спечены при разной температуре (1150, 1225, 1300, 1375 и 1450 °C) в течение 5 ч при скорости нагрева 10 °C/мин.

Методика эксперимента

Образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием Cu K_α-излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) и вторичного монохроматора в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 град. Открытую пористость (AP) и кажущуюся плотность (BD) образцов определяли методом Архимеда путем погружения их в этанол с использованием разрежения в соответствии со стандартом ASTM C830-00. Микроскопические исследования образцов проводили с помощью получения изображений в отраженных электронах. При этом использовали полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки FESEM фирмы Quanta 250 FEG (Голландия), подключенный к рентгеноспектральному микроанализатору с EDX-регистрацией спектров. Предел прочности при сжатии образцов определяли при скорости 5 мм/мин на универсальной испытательной машине марки UN-F 1000 кН (Shimadzu, Япония) по среднему значению результатов трех испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция фазового состава

Фазовый состав исходных материалов (AMZ, CAC, SF и CA) приведен в табл. 2. AMZ-изделия, полученные от демонтажа футеровки стекловаренных печей, состояли в основном из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $m\text{-ZrO}_2$, а также из небольшого количества муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. CAC содержал фазы гидравлического связывания: CaAl_2O_4 (CA) и CaAl_4O_7 (CA₂) (см. табл. 2), тогда как SF продемонстрировал максимум без каких-либо явных дифракционных пиков, что объясняется его аморфной

Таблица 2. Фазовый состав исходных материалов

Материал	Фаза	Номер карточки
AMZ	$m\text{-ZrO}_2$	36-0420
	Муллит	06-0258
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	01-1296
CAC	CaAl_2O_4	70-0134
	CaAl_4O_7	74-1467
SF	—	—
CA	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	01-1296

природой (см. табл. 2). Все дифракционные пики на рентгенограмме CA (см. табл. 2) обусловлены присутствием корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); дифракционные пики каких-либо других примесей не обнаружены, что указывает на однофазный состав.

Рентгенограммы смесей F1–F6, высушенных (110 °C) и спеченных (от 1150 до 1450 °C), показаны на рис. 1. Пики на рентгенограммах высушенных смесей объясняются присутствием кальцийалюминатных гидратов $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (при 2θ 7,9, 15,8, 16,6, 31,5 и 34,3 град), муллита (при $2\theta = 5,3$ град), $m\text{-ZrO}_2$ (при 2θ 28,22 и 34,4 град), а также $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1, а).

Основными фазами, обнаруженными в смесях, спеченных при 1150–1450 °C, являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m\text{-ZrO}_2$ и анортит. Очевидно, что кальцийалюминатные гидраты, обнаруженные при 110 °C, разлагаются в диапазоне 1150–1450 °C. Анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ появляется при $2\theta = 28$ град. Соединение анортита демонстрирует одинаковую интенсивность дифракционных пиков во всех смесях с разным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Это указывает на то, что первичным материалом, ответственным за образование анортита, является кальцийалюминатный цемент (самая малая фиксированная составляющая). Об образовании анортита в результате реакции алюмината кальция с кремнеземом при $\text{CaO/SiO}_2 > 0,5$ сообщается во многих предыдущих публикациях [1, 27–30]. Реакция проходит в соответствии с уравнением $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Анортит состоит из тетраэдров кремнезема и оксида алюминия, связанных ионами Ca^{2+} при $\text{CaO/SiO}_2 = 0,47$ [28, 29]. Это керамический материал, который демонстрирует ряд привлекательных свойств, таких как высокая термостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 6,2$ при 1 МГц), низкий ТКЛР ($4,82 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и повышенная химическая стойкость в кислых и щелочных средах [31, 32]. Образование анортита в исследуемых смесях улучшает их механические и термические свойства, благодаря чему возможности их применения в некоторых зонах промышленных печей, подверженных резкому изменению температур, становятся еще более реальными.

Кроме того, из обзора рентгенограмм обожженных матриц можно извлечь некоторую общую информацию, а именно: 1 — ZrO_2 не участвует ни в одной из реакций, происходящих в

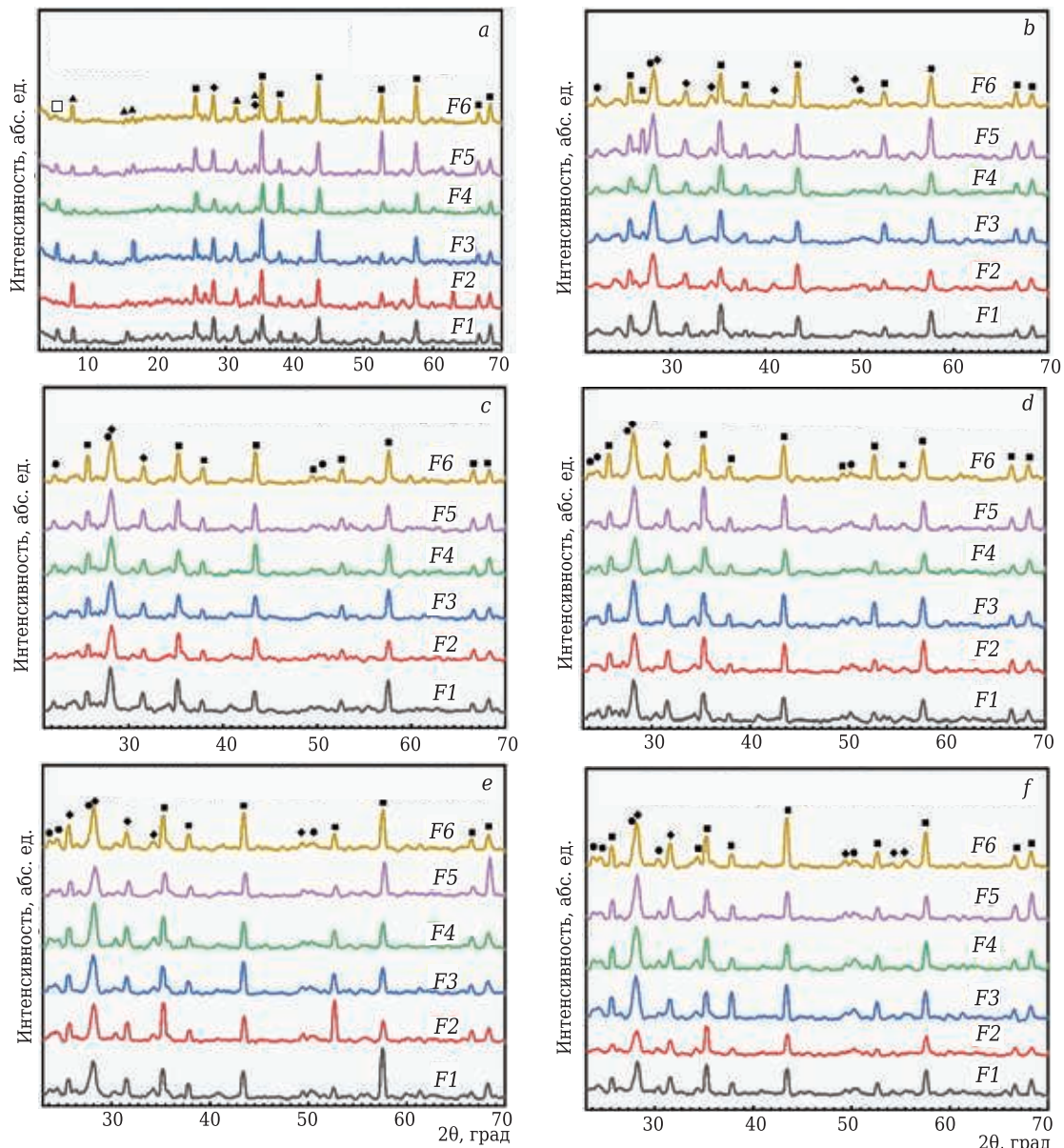


Рис. 1. Рентгенограммы тонкодисперсных AMZ-смесей при 110 (a), 1150 (b), 1225 (c), 1300 (d), 1375 (e) и 1450 °C (f): ■ — α -Al₂O₃; □ — мультит; ◆ — m-ZrO₂; ▲ — гидроалюминат кальция; ● — CaAl₂Si₂O₈

процессе обжига, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо стабилизированных соединений на основе диоксида циркония или цирконата кальция; 2 — интенсивность рентгеновских пиков свободного SiO₂ увеличивается по мере уменьшения соотношения Al₂O₃/SiO₂ от смеси F1 к смеси F6; 3 — α -Al₂O₃ не демонстрирует полиморфного превращения ни при изменении соотношения CaO/SiO₂, ни при повышении температуры спекания смеси от 1150 до 1450 °C.

Физические испытания

Количество воды, необходимой для достижения желаемой консистенции

Количество воды, необходимой для получения однородного теста из тонкодисперсной матрицы, показано на рис. 2. По мере увеличения

содержания Al₂O₃ и уменьшения содержания SiO₂ количество воды, необходимой для замеса,

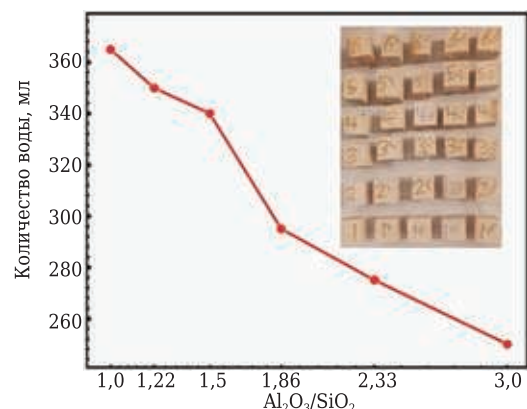


Рис. 2. Количество воды, необходимой для достижения желаемой консистенции мелкодисперсных AMZ-смесей

уменьшается. Это объясняется меньшими размерами частиц (0,1–0,3 мкм) и большей удельной поверхностью частиц микрокремнезема (15–30 м²/г) [33, 34], чем у кальцинированного Al₂O₃ (<8 м²/г) [35]. Чтобы мелкие пылеобразные частицы кремнезема полностью покрылись водой и образовалось однородное тесто, требуется гораздо больше воды.

Параметры уплотнения матричных смесей

Кажущая плотность (BD) матриц из AMZ-смесей в зависимости от температуры спекания и Al₂O₃/SiO₂ показана на рис. 3, а. Наименьшей BD (1,4 г/см³) обладают матрицы из смеси F1 (Al₂O₃/SiO₂ = 1) при 1450 °С, наибольшей (2,76 г/см³) — ма-

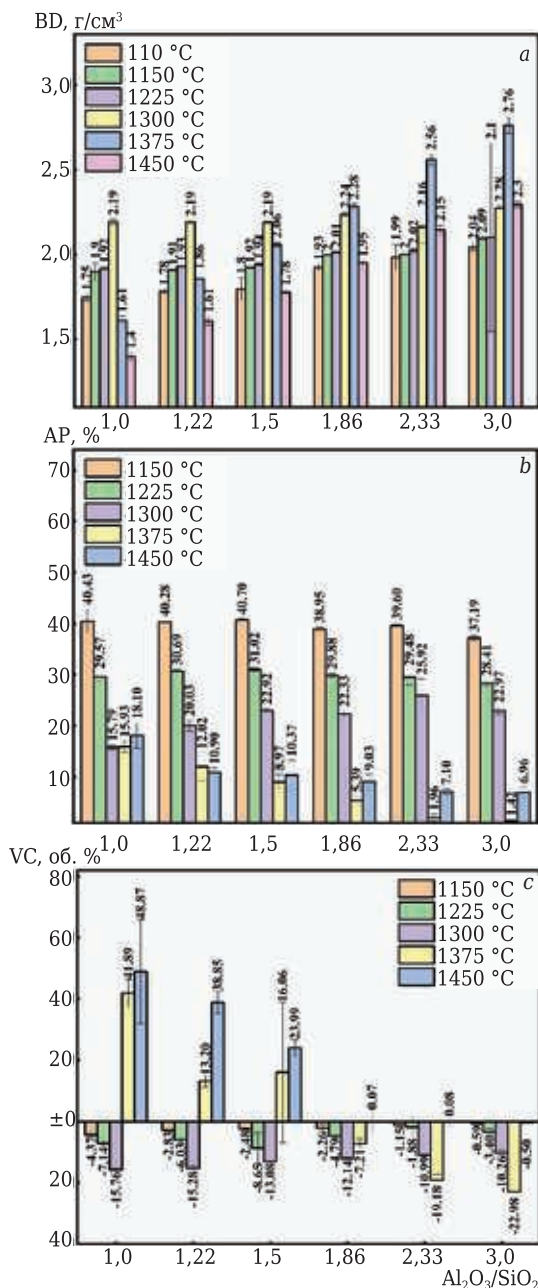


Рис. 3. BD (a), AP (b) и VC (c) матриц из мелкодисперсных AMZ-смесей при разных температурах

трицы из смеси F6 (Al₂O₃/SiO₂ = 3) при 1375 °С. Как правило, BD увеличивается по мере повышения температуры спекания смеси и Al₂O₃/SiO₂. Увеличение BD с повышением Al₂O₃/SiO₂ понятно, так как СА обладает более высокой плотностью (3,9 г/см³) [36], чем SF (2,2 г/см³) [37]. Изменение BD происходит в трех четко выраженных температурных диапазонах (I–III): I — небольшое увеличение BD в диапазоне от 1150 до 1225 °С (можно объяснить спеканием благодаря близости частиц и диффузии атомов [38]); II — резкое увеличение BD матриц из смесей F1–F3 с Al₂O₃/SiO₂ = 1÷1,5 в диапазоне 1225–1300 °С и из смесей F4–F6 с Al₂O₃/SiO₂ = 1,86÷3 в диапазоне 1225–1375 °С (можно объяснить жидкофазным спеканием с образованием легкоплавких эвтектик, которые заполняют незаполненные пустоты, что приводит к слиянию соседних частиц и снижению пористости, а также к значительному улучшению уплотняющих свойств [39]); III — значительное снижение BD матриц из смесей F1–F3 и F4–F6 при температурах выше 1300 °С и выше 1375 °С соответственно (можно объяснить образованием избыточного количества жидкой фазы и преобладанием процесса жидкофазного спекания, что, в свою очередь, приводит к росту спеченных матриц и, соответственно, к снижению их BD [40]). Уплотнение смесей с низким соотношением Al₂O₃/SiO₂ (> 1,86) на более ранней стадии связано с высоким содержанием в них SiO₂. Избыточное содержание свободного SiO₂ оказалось наиболее значительным в смеси F1 (Al₂O₃/SiO₂ = 1) и уменьшалось по мере повышения содержания Al₂O₃ от смеси F1 к смеси F6. Высокое содержание SiO₂ в смесях F1–F3 стимулировало образование эвтектики и жидкой фазы при более низкой температуре спекания по сравнению со смесями F4–F6 с высоким соотношением Al₂O₃/SiO₂ (<1,86).

Изменение открытой пористости (AP) матриц из смесей F1–F6, спеченных в диапазоне 1150–1450 °С, показано на рис. 3, b. Наблюдаются взаимное соответствие и обратная зависимость между BD и AP. AP всех матриц значительно уменьшается при повышении температуры от 1150 до 1375 °С, что можно объяснить образованием стеклофазы в пустотах материала, которая уменьшает его пористость и вызывает процесс уплотнения. AP матрицы из смеси F6 снизилась от 37,19 об. % при 1150 °С до 1,42 об. % при 1375 °С. Выше 1375 °С в материале началось образование большого количества жидких фаз, которые, вероятно, вызвали чрезмерный рост зерен, что привело, в свою очередь, к миграции и захвату пустот и включений на границах зерен крупных кристаллитов [41]. В результате AP матрицы из смеси F6 увеличилась от 1,42 об. % при 1375 °С до 6,69 об. % при 1450 °С.

Изменение объема (VC) матриц из смесей F1–F6 в зависимости от температуры спекания по-

казано на рис. 3, с. Для правильного объяснения этой зависимости матрицы были разделены на две группы: 1 — матрицы из смесей *F1–F3* с высоким содержанием кремнезема ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 1,5$) и 2 — матрицы из смесей *F4–F6* с низким содержанием кремнезема ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 1,5$). Матрицы из смесей *F1–F3* дают усадку примерно до (14 ± 1) об. % при повышении температуры спекания до 1300°C , однако демонстрируют значительный рост выше 1300°C ($16\text{--}42$ об. %) при 1375°C и (38 ± 10) об. % при 1450°C . Усадка, наблюдаемая в матрицах из смесей *F1–F3* ниже 1300°C , может быть связана с процессом спекания в результате образования жидкой фазы, взаимной близости частиц и диффузии атомов. С другой стороны, рост этих матриц выше 1300°C объясняется образованием большого количества легкоплавких эвтектик, что впоследствии приведет к захвату пор. Резкий рост матриц из смесей *F1–F3* выше 1300°C может отрицательно влиять на высокотемпературные свойства огнеупорного бетона, поэтому эти смеси не рекомендуются применять в качестве матриц.

С другой стороны, матрицы из смесей *F4–F6* характеризуются непрерывной усадкой во всем температурном диапазоне, что указывает на их пригодность для применения в огнеупорных бетонах. Усадка матрицы из смеси *F6*, составляющая примерно 22,98 об. % при 1375°C , обеспечила образование абсолютно плотной структуры материала ($\text{BD} = 2,76 \text{ г/см}^3$, $\text{AP} = 1,42\%$). В диапазоне от 1375 до 1450°C усадка этой матрицы снизилась от 22,98 до 0,5 об. %.

Это указывает на то, что температура 1450°C является оптимальной для спекания матрицы из смеси *F6* при применении в качестве футеровочного материала.

Микроструктура

Микрофотографии отполированной поверхности AMZ-матриц из смесей *F1–F6*, спеченных при 1375°C , показаны на рис. 4. Анортит отчетливо наблюдается в порах матрицы из смеси *F1* в виде продолговатых игольчатых кристаллов, соединяющих зерна корунда и переплетающихся между собой и со всей кристаллической структурой, что обеспечивает высокую механическую прочность матрицы. Изображения матрицы из смеси *F6*, полученные в отраженных электронах (рис. 5), позволяют различить фазы с разным атомным весом за счет разницы в контрасте: более тяжелые частицы $m\text{-ZrO}_2$ в виде скоплений неправильной формы белого цвета неравномерно распределены между более светлыми темно-серыми зернами корунда. Результаты EDX-анализа в точке А (см. рис. 5, а) показали, что яркие кристаллы — это $m\text{-ZrO}_2$, а темно-серые точки А и В (см. рис. 5, б) — это, соответственно, кристаллы анортита и оксида алюминия. Как видно из рис. 5, а, кристаллиты диоксида циркония меньше по размеру, чем зерна оксида алюминия. Размер частиц микрокристаллитов диоксида циркония менее 10 мкм.

В матрице из смеси *F1* зарегистрирован средний диаметр пор 400 мкм. По мере увеличения содержания Al_2O_3 в матрицах от смеси *F1* к смеси *F6* размер пор значительно уменьшает-

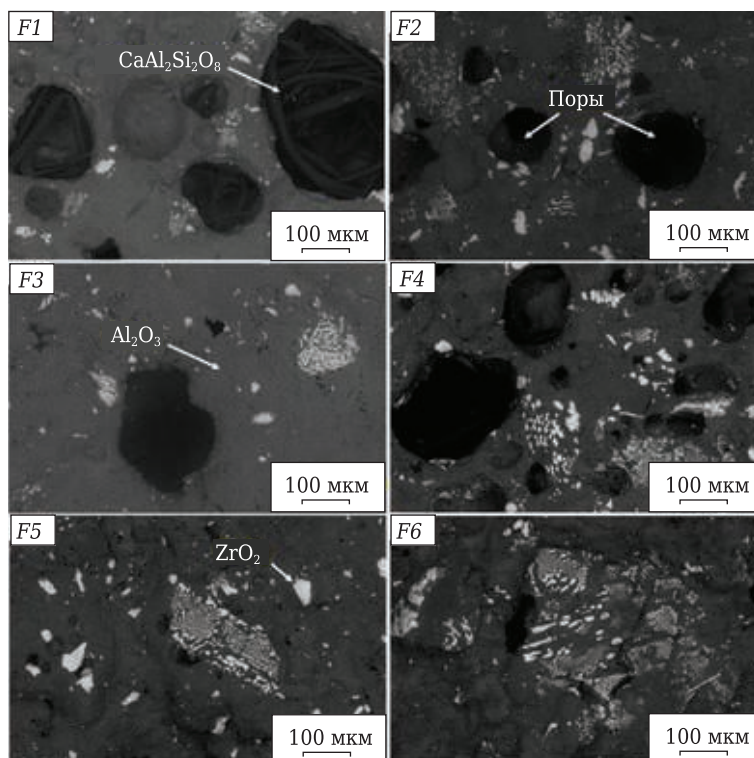


Рис. 4. СЭМ-изображения шлифов, изготовленных из тонкодисперсных AMZ-смесей *F1–F6* при 1375°C

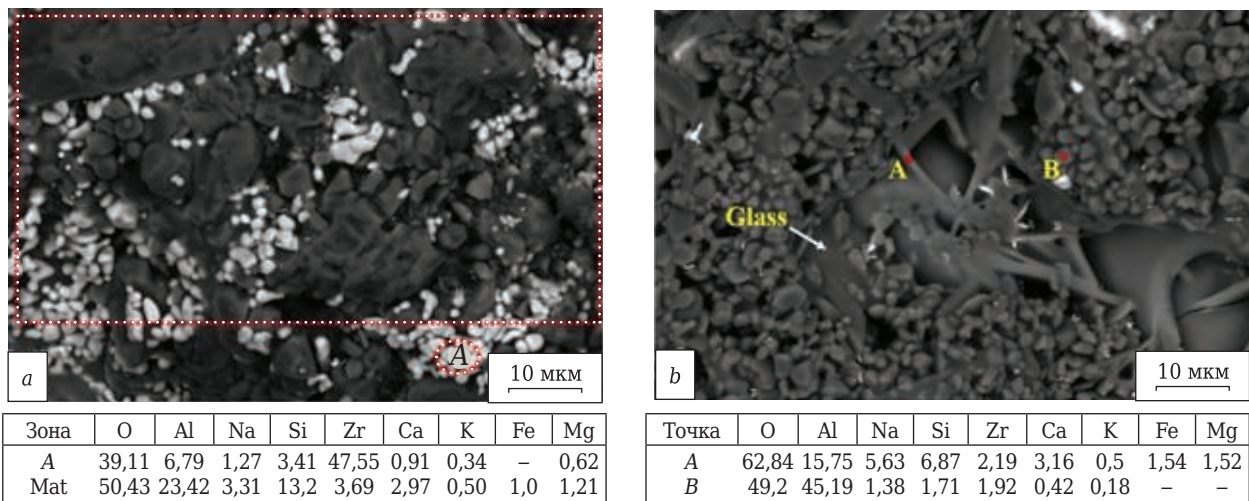


Рис. 5. СЭМ-изображения в отраженных электронах отполированных поверхностей обожженного образца из смеси F6, на которых видны частицы ZrO_2 (a), а также анортит, корунд и стеклофаза (b)

ся; наименьшее количество пор наблюдается в матрице из смеси F6 с наибольшим содержанием Al_2O_3 . Это соответствует самым высоким показателям уплотнения этой матрицы ($BD = 2,76 \text{ г/см}^3$ и $AP = 1,42 \%$) среди всех синтезированных. Результаты EDX-анализа всей матрицы из смеси F6 (см. рис. 5, a) показали присутствие небольших количеств примесей в виде оксидов щелочных металлов ($NaO + K_2O$), Fe_3O_4 и MgO , которые проникли в структуру AMZ-изделий в процессе их службы в стекловаренных печах. В присутствии этих щелочных примесей увеличение содержания SiO_2 в матрицах из смесей F1–F3 отрицательно сказалось на процессе их уплотнения при высоких температурах из-за образования внутри матриц множества эвтектик плавления (стеклофазы).

Предел прочности при сжатии (CCS)

Изменение предела прочности при сжатии (CCS) матриц из смесей F1–F6 в зависимости от

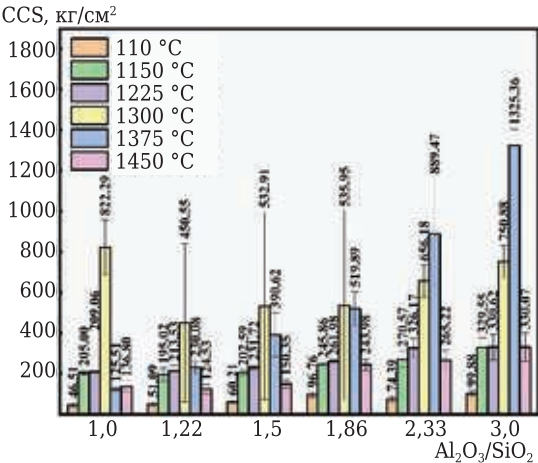


Рис. 6. CCS матриц из мелкодисперсных AMZ-смесей при разных температурах

температуры спекания показано на рис. 6. После уплотнения CCS синтезированных матриц из смесей F1–F3 и F4–F6 увеличивается по мере роста температуры спекания от 1150 до 1300 °C и до 1375 °C соответственно. Выше 1300 °C и выше 1375 °C CCS этих матриц значительно снижается из-за образования большого количества стеклофазы, снижения плотности и увеличения пористости. CCS матрицы из смеси F1, спеченной при 1300 °C, достигает 822,29 кг/см², однако этот показатель снижается до 136,8 кг/см² при 1450 °C. С другой стороны, CCS матрицы из смеси F6 демонстрирует максимальные значения при 1375 °C (1325,36 кг/см²), однако при повышении температуры спекания до 1450 °C наблюдается значительное снижение CCS до 330,07 кг/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отработавших AMZ-изделий, полученных от демонтажа промышленных печей, были синтезированы огнеупорные матрицы с соотношением Al_2O_3/SiO_2 , равным 1:3. Установлено:

1. Анортит $CaAl_2Si_2O_8$ образуется в спеченных матрицах из смесей F1–F6 в результате взаимодействия алюмината кальция с микрокремнеземом, поскольку во всех матрицах $CaO/SiO_2 \leq 0,5$.
2. Наибольшая BD ($2,76 \text{ г/м}^3$) и наименьшая AP (1,42 об. %) обнаружены у матрицы из смеси F6 ($Al_2O_3/SiO_2 = 3$) при 1375 °C.
3. Матрицы из смесей F1–F3 демонстрируют резкий рост выше 1300 °C, что отрицательно влияет на высокотемпературные свойства огнеупорного бетона, поэтому эти смеси не рекомендуются применять в качестве матриц огнеупорных бетонов.
4. С другой стороны, матрицы из смесей F4–F6 обладают постоянной усадкой во всем исследованном диапазоне температур.

дуемом температурном диапазоне, демонстрируя отличную пригодность для использования при изготовлении огнеупорных бетонов.

5. Матрица из смеси *F6*, спеченная при 1375 °С, показала превосходный CCS (на уровне 1325 кг/см²), что указывает на ее пригодность в качестве матрицы для монолитных материалов огнеупорностью 1400 °С.

6. Основываясь на результатах, полученных в настоящей статье, можно рекомендовать смесь *F6* в качестве мелкодисперсной матрицы для получения монолитных огнеупоров из Al₂O₃, ZrO₂ и SiO₂ путем смешивания с 45 мас. % крупнозернистых заполнителей из AMZ-материалов. Такой огнеупорный бетон можно применять для футеровки некоторых зон цементных печей.

Будущие исследования

Огнеупорная матрица из смеси *F6* с Al₂O₃/SiO₂ = 3 продемонстрировала отличную механическую прочность на уровне 1325 кг/см². В будущей работе будет подробно изучена оптимизация параметров упаковки частиц этой матрицы совместно с AMZ-заполнителями в соответствии с коэффициентом распределения уравнения Андресена. Благодаря проведенной работе можно будет сократить количество опытов, необходимых для оптимизации всех компонентов бетона, и сэкономить время и средства, необходимые для получения конечного огнеупорного бетона с желаемыми характеристиками. Кроме того, будут тщательно изучены тип диспергатора и его количество, необходимое для повышения саморастеканности синтезированного монолитного огнеупора. Это будет осуществлено с применением качественных и количественных реологических измерений. Результаты исследований будут опубликованы в наших последующих статьях.

Библиографический список

[1] **X. Liu, F. Chen**, Upgrading castable performance through matrix optimization, *Naihuo Cailiao/Refractories*. 37 (2003) 14. <https://www.almatis.com/media/umbnrgjc/upgrading-castable-performance-through-matrix-optimization.pdf>

[2] **J. Kiennemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont**, the Role of Granulometry and Additives in Optimising the Alumina Matrix in Low Cement Castables., 1 (2017) 2-5.

[3] **H. Peng, J. Liu, Q. Wang, Y. Li**, Improvement in Slag Resistance of No-Cement Refractory Castables by Matrix Design, *Ceramics*. 3 (2020) 31-39. <https://doi.org/10.3390/ceramics3010004>.

[4] **I.M.I. Bayoumi, E.M.M. Ewais, A.A.M. El-Amir**, Rheology of refractory concrete: An article review, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.03.003>.

[5] **M. Nouri-Khezrabad, M.A.L. Brailio, V.C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie**, Nano-bonded refractory castables, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3479-

3497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.028>.

[6] **W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr**, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 145-167. <https://doi.org/10.1179/0950666001101528439>.

[7] **S.I. Bae, S. Baik**, Sintering and grain growth of ultrapure alumina, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4197-4204. <https://doi.org/10.1007/BF00351254>.

[8] **P. Rodrigo, P.B.-I.J. of H.T. Ceramics**, U. 1985, High purity mullite ceramics by reaction sintering, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0267376285900220>

[9] **D.J. Green**, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, 1998. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511623103>.

[10] **F. Cardarelli**, Materials handbook, 2018. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-38925-7.pdf>

[11] **H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh**, Phase Evolution, Microstructure, and Mechanical Properties of Alumina-Mullite-Zirconia Composites Prepared by Iranian Andalusite, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 13 (2016) 1024-1032. <https://doi.org/10.1111/ijac.12582>.

[12] **F. Sahnoune, N. Saheb**, Mechanical behavior of mullite-zirconia composites, *EPJ Web Conf.* 6 (2010) 6-11. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20100620005>.

[13] **M.F. Zawrah**, Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables, *Ceram. Int.* 33 (2007) 751-759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.019>.

[14] **C. Aksel**, Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting, *Ceram. Int.* 29 (2003) 311-316. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00139-6).

[15] **C. Aksel**, The microstructural features of an alumina-mullite-zirconia refractory material corroded by molten glass, *Ceram. Int.* 29 (2003) 305-309. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00137-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00137-2).

[16] **R. Sarkar**, Effect of different mullite precursors on the properties of low cement high alumina castable CALCIUM PHOSPHATE BASED MACHINABLE BIOCERAMICS View project Nano carbon containing refractory View project, 2011. <https://www.researchgate.net/publication/272792463>

[17] **B.Y. Ma, Y. Li, S.G. Cui, Y.C. Zhai**, Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 20 (2010) 2331-2335. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60650-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60650-4).

[18] **S. Student, C. On**, Synthesis and Characterization of the Mullite-Zirconia Composite Material, (2016) 547-556.

[19] **G.I.V. Carbajal, J.L.R. Galicia, J.C.R. Angeles, J.L. Cuevas, C.A.G. Chavarria**, Microstructure and mechanical behavior of alumina-zirconia-mullite refractory materials, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1617-1625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.051>.

[20] **P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H.S. Tripathi**, Synthesis and characterization of mullite-zirconia composites by reaction sintering of zircon flour and

- sillimanite beach sand, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1539–1544. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0890-3>.
- [21] **T. Ebadzadeh, E. Ghasemi**, Effect of TiO_2 addition on the stability of t- ZrO_2 in mullite- ZrO_2 composites prepared from various starting materials, *Ceram. Int.* 28 (2002) 447–450. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00117-1).
- [22] **S. Ding, S. Zhu, Y.P. Zeng, D. Jiang**, Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2095–2102. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.003>.
- [23] **J. Zhang, S. Yan, X. Liu, Q. Jia, X. Li, H. Guo**, Effect of microsilica on the properties of bauxite-andalusite based castables at the presence of colloidal silica as binder, 14th Bienn. Worldw. Congr. Unified Int. Tech. Conf. Refract. UNITECR 2015, Conjunction with 58th Int. Colloq. Refract. (2015).
- [24] **V. GARNIER, H. BELHOUCHE**, Characterization of mullite-zirconia composites prepared from various starting alumina phases, *Verres Céramiques Compos.* 1 (2011) 16–24.
- [25] **C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini**, Phase composition of alumina-mullite-zirconia refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.016>.
- [26] **A.P. Silva, D.G. Pinto, A.M. Segadães, T.C. Devezas**, Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2955–2962. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.017>.
- [27] **R. Sarkar, A.D. Samant**, Study on the Effect of Deflocculant Variation in High-Alumina Low-Cement Castable, *Interceram - Int. Ceram. Rev.* 65 (2016) 28–34. <https://doi.org/10.1007/bf03401184>.
- [28] **K. Tabit, H. Hajjou, M. Waqif, L. Saâdi**, Effect of CaO/SiO_2 ratio on phase transformation and properties of anorthite-based ceramics from coal fly ash and steel slag, *Ceram. Int.* 46 (2020) 7550–7558. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.254>.
- [29] **A. Harabi, S. Zaiou, A. Guechi, L. Foughali, E. Harabi, N.E. Karboua, S. Zouai, F.Z. Mezahi, F. Guerfa**, Mechanical properties of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, *Ceramica.* 63 (2017) 311–317. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672020>.
- [30] **E.A. Firoozjaei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy**, The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse, *Cerâmica.* 56 (2010) 411–421. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000400016>.
- [31] **J. Dávalos, A. Bonilla, M.A. Villaquirán-Cacedo, R.M. de Gutiérrez, J.M. Rincón**, Preparation of glass-ceramic materials from coal ash and rice husk ash: Microstructural, physical and mechanical properties, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.02.002>.
- [32] **M.F.M. Zawrah, N.M. Khalil**, Effect of mullite formation on properties of refractory castables, *Ceram. Int.* 27 (2001) 689–694. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00021-9](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00021-9).
- [33] **S. Papatzani, K. Paine**, A Step by Step Methodology for Building Sustainable Cementitious Matrices, *Appl. Sci.* 10 (2020) 2955. <https://doi.org/10.3390/app10082955>.
- [34] **B.F. Slag, C. Strength, C. Paste, G. Granu-, O.P. Cement, D.K. Panesar**, Cement-Matrix Composites, (2019).
- [35] **C. Toy, O.J. Whittemore**, Phosphate bonding with several calcined aluminas, *Ceram. Int.* 15 (1989) 167–171. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(89\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90012-6).
- [36] **C. Toy, O.J. Whittemore**, Phosphate bonding with several calcined aluminas, *Ceram. Int.* 15 (1989) 167–171. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(89\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90012-6).
- [37] **T.C. Holland**, Silica Fume User's Manual, Silica Fume Association and United States Department of Transportation Federal Highway Administration Technical Report FHWA-IF-05-016, 2005. <http://www.silicafume.org/pdf/silicafume-users-manual.pdf>
- [38] **S. SOmiya, L.C. Dejonghe, M.N. Rahaman**, Handbook of Advanced Ceramics 4.1 Sintering of Ceramics, i (2003).
- [39] **Anonimo**, Sintering: Grain Boundaries, Interfaces, and Porosity, *Am. Ceram. Soc.* (2014) 1–19.
- [40] **C.B. Carter, M.G. Norton, C.B. Carter, M.G. Norton**, Sintering and Grain Growth, *Ceram. Mater.* (2013) 439–456. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_24.
- [41] **A.A.M. El-Amir, M. Abdelgawad, S. Li, E.M.M. Ewais, S.M.A. El-Gamal**, Effect of waste-derived MA spinel on sintering and stabilization behavior of partially stabilized double phase zirconia, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 18 (2021) 203–212. <https://doi.org/10.1111/ijac.13628>. ■

Получено 25.10.21

© Ибрагим М. И. Байоуми,

Ахмед А. М. Эль-Амир, Сабри А. Эль-Корашу,
Нассер Х. Шалаби, Эмад М. М. Эвайс, 2022 г.

Пер. — **С. Н. Клявли**
(ПАО «Комбинат «Магнезит»)

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), К. т. н. В. Р. Хрустов², д. т. н. И. Д. Кашеев³,
к. ф.-м. н. В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН»,
Екатеринбург, Россия

² ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург,
Россия

УДК 666.3:549.6.04].017:543.575

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЦИРКОНАТОВ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

Представлены результаты дилатометрических исследований процесса высокотемпературной обработки (спекания) цирконатов (CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3) и керамики на основе ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 (YSZ). Дилатометрические данные для каждого состава выражены в виде зависимости температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) от температуры. Установлено, что высокотемпературная обработка цирконатов имеет несколько стадий, которые различаются для каждого состава и связаны со структурно-фазовыми превращениями, протекающими в образцах. Показано, что проведения 6-ч изотермической выдержки при температуре обжига 1550 °С достаточно для прохождения процесса спекания YSZ и SrZrO_3 , но не обеспечивает полного спекания CaZrO_3 и BaZrO_3 .

Ключевые слова: цирконаты, диоксид циркония, керамика, ТКЛР, ультрадисперсные порошки, метод дилатометрии.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке химически инертных тугоплавких материалов повышенный интерес вызывают исследования в области создания альтернативных соединений взамен традиционно используемых [1]. В качестве термобарьерного и огнеупорного материала наиболее широко используется стабилизированный ZrO_2 , обладающий повышенной температурой плавления, низкой теплопроводностью и относительно высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [2]. В то же время анализ литературных данных показывает, что

некоторые цирконаты (табл. 1) по огнеупорности, химической стойкости, теплопроводности и другим характеристикам могут рассматриваться как альтернатива стабилизированному ZrO_2 [3–5]. Перспективы использования цирконатов в качестве материала для изготовления огнеупорных изделий и термобарьерных покрытий вызывают интерес к процессам их спекания и формирования физических свойств. Наиболее часто для исследования таких процессов используют дилатометрический метод, основанный на тепловом расширении — важной и информатив-

Таблица 1. Свойства*¹ цирконатов и диоксида циркония

Материал	$T_{\text{пл}}$, °С	ρ_{XR} , г/см ³	α , 10 ⁻⁶ 1/К	λ , Вт/(м·К)	Модуль Юнга, ГПа	HV , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
CaZrO_3 [1]	2340	4,78	—	—	—	—	—
SrZrO_3 [3]	2800	5,46	10,9	—	—	—	—
BaZrO_3 [4]	2690	6,23	7,9	3,4	181±11	11,1±1,9	—
3YSZ* ² [5]	2680	6,02	12	2,2	210±10	13±1	2–4

*¹ $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; ρ_{XR} — рентгеновская (теоретическая) плотность; α — ТКЛР в интервале 30–1000 °С; λ — теплопроводность при 1000 °С; HV — микротвердость; K_{Ic} — вязкость разрушения (трещиностойкость).

*² 3YSZ — 3 мол. % Y_2O_3 .



Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

ной характеристике твердых тел, связанной с термодинамическими (свободная энергия, энтальпия) и структурными (фононный спектр, ангармонизм решетки, дефекты) показателями материала. Цель настоящей работы — дилатометрические исследования спекания и физических свойств керамики из порошков CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 и YSZ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза цирконатов использовали CaCO_3 квалификации ч. д. а. по ГОСТ 4530–76, SrCO_3 квалификации ч. д. а. по ТУ 6-09-4165–84, BaCO_3 квалификации ч. д. а. по ГОСТ 4158–80, а также цирконий углекислый основной водный $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ производства КНР (GAS N12671-00-0). Синтез цирконатов проводили по технологии «мокрого сжигания», описанной в публикациях [6, 7]. Полученные порошки дополнительно прокаливали при 1100 °С с выдержкой 1 ч. После прокаливания, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все синтезированные порошки цирконатов представляли собой монофазный кристаллический продукт. Диоксид циркония, стабилизированный 12 мол. % Y_2O_3 (YSZ), находился в кубической модификации. В дальнейшем порошки механоактивировали и добавляли связку. Из полученной массы полусухим одноосным статическим прессованием под давлением 160 МПа формовали образцы. Спрессованные образцы представляли собой цилиндры диаметром $(4,5 \pm 0,2)$ мм и длиной l около 10 мм. Противоположные грани цилиндров делали плоскопараллельными, расстояние между гранями l_0 фиксировали до эксперимента. Изменение этого расстояния l_e измеряли dilatометром в процессе термообработки. Результатом dilatометрических исследований явилась зависимость $(l_e - l_0)/l_0 = f(\tau)$, $\Delta T/\Delta \tau = \text{const}$. Для эксперимента использовали dilatометр DIL 402 C (Netzsch, Германия) в режиме нагрева до 1550 °С, изотермической выдержки при этой температуре и последующего охлаждения с постоянной скоростью (5 °С/мин). Эксперименты проводили в потоке воздуха с расходом 100 мл/мин.

Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах AUW-220 D (Shimadzu, Япония), оснащенных специальной приставкой. Фазовый состав и характеристики структуры измеряли на дифрактометре XRD-7000D8 (Shimadzu, Япония) при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с длиной волны 1,54056 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны временные зависимости относительной линейной усадки $(l_e - l_0)/l_0$ образцов в режиме нагрева со скоростью 5 °С/мин до температуры 1550 °С с последующей 2-ч выдержкой. Для каждого состава характерны своя уникальная температура начала усадки $T_{\text{ро}}$, скорость усадки V_e и ее глубина (табл. 2). Видно, что цирконат кальция характеризуется наибольшей температурой начала спекания (1170 °С), а цирконат бария — наименьшей.

Скорость и глубина усадки образцов определяются начальной плотностью. Чем больше ее

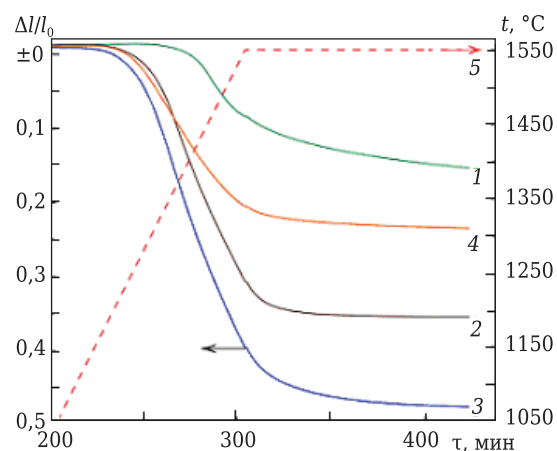


Рис. 1. Зависимость $\Delta l/l_0$ CaZrO_3 (1), SrZrO_3 (2), BaZrO_3 (3) и YSZ (4) при нагреве со скоростью 5 °С/мин и 2-ч выдержкой τ при 1550 °С; t — температура (5)

Таблица 2. Характеристики dilatометрических кривых спекания образцов цирконатов и YSZ

Материал	ρ_0 , г/см ³	$\rho_{0\text{отн}}$, %	$T_{\text{ро}}$, °С	$V_e \cdot 10^{-5}$, 1/мин	$\rho_{\text{т}}$, г/см ³
CaZrO_3	2,495	52,2	1170	21,0	4,78
SrZrO_3	1,886	34,5	1050	0,45	5,46
BaZrO_3	1,280	23,4	992	4,80	6,23
YSZ	2,858	43,8	1094	5,23	6,02

отклонение от теоретической, тем выше скорость усадки и больше ее глубина. В табл. 2 приведены плотность образцов до спекания ρ_0 и их относительные значения $\rho_{0\text{отн}} = \rho_0/\rho_{\text{т}}$ ($\rho_{\text{т}}$ — теоретическая плотность). Косвенным параметром, определяющим степень завершенности усадки, может являться скорость усадки ($V = d(\Delta l/l_0)/d\tau$). По определению, завершение усадки характеризуется нулевой скоростью усадки. В табл. 2 приведены значения скорости усадки V_e по завершении 2-ч выдержки при 1550 °С, которые показывают, что до завершения усадки далеки все материалы. Сравнив эти значения, можно отметить, что у цирконата стронция скорость усадки минимальная, а у цирконата кальция — максимальная.

В табл. 3 приведена плотность образцов, спеченных при 1550 °С с выдержкой 2 и 6 ч. В первом случае спекание проводили в dilatометре с фиксацией изменения длины образцов, во втором — в камерной печи. Нагрев в обоих случаях осуществлялся со скоростью 5 °С/мин. Из табл. 3 видно, что увеличение длительности изотермической выдержки от 2 до 6 ч не дало значимых изменений в спекании цирконатов стронция и бария, а также диоксида циркония. Однако в случае CaZrO_3 удлинение выдержки вызвало заметное увеличение плотности керамики — от 76 до 82 %. Собственно, это является подтверждением отмеченной ранее высокой скорости усадки CaZrO_3 во время изотермической выдержки (см. рис. 1, табл. 2). Следует от-

Таблица 3. Плотность образцов цирконатов и YSZ до и после спекания при 1550 °С*

Материал	ρ_0 , г/см ³	$\rho_{0 \text{ отн.}}$, г/см ³	$\rho_{2ч}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн. } 2ч}$, г/см ³	$\rho_{6ч}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн. } 6ч}$, г/см ³	XR, %
CaZrO ₃	2,50	52,2	3,63	75,9	3,90	81,7	77
SrZrO ₃	1,89	34,5	5,39	9,6	5,44	99,6	63
BaZrO ₃	1,28	20,5	5,12	82,2	5,09	81,7	44
YSZ	2,59	43,8	5,38	91,2	5,70	96,6	99

* $\rho_{2ч}$ и $\rho_{6ч}$ — плотность после спекания при 1550 °С с 2-ч и 6-ч выдержкой соответственно; $\rho_{\text{отн. } 2ч} = \rho_{2ч} / \rho_0$; $\rho_{\text{отн. } 6ч} = \rho_{6ч} / \rho_0$; XR — массовая доля основной фазы после спекания.

метить, что одним из требований, предъявляемых к материалам термобарьерных покрытий, является отсутствие доспекаания при рабочих температурах. Поэтому обнаруженная термическая инертность цирконатов стронция и бария — положительный фактор.

Полученные после окончательного спекания разноплотные образцы использовали для исследования термического расширения материалов и ТКЛР (α). Дилатометрические зависимости $(l_e - l_0)/l_0 = f(t)$, $\Delta T/\Delta t = \text{const}$ показаны на рис. 2. Дилатометрические кривые YSZ и CaZrO₃ отражают термическое расширение материалов, при котором изменение длины l образца прямо пропорционально t при постоянной скорости изменения температуры. Наблюдаемый скачок на кривой CaZrO₃ вблизи точки переключения режима нагрева связан с аппаратными особенностями дилатометра, поэтому этот диапазон данных не рассматривается (1500–1400 °С).

Обращает на себя внимание тот факт, что дилатометрические кривые BaZrO₃ и SrZrO₃ имеют немонотонный характер. Результаты РФА показали, что спеченная BaZrO₃- и SrZrO₃-керамика неоднородна и содержит около 50 % моноклинного ZrO₂ ($m\text{-ZrO}_2$). При его охлаждении происходит мгновенное уменьшение объема из-за структурного превращения, имеющего мартенситный характер. Диоксид циркония, вероятно, появился при термическом разложении цирконатов в процессе высокотемпературного спекания.

Дилатометрические данные, выраженные в виде зависимости ТКЛР $\alpha = 1/l(T)[\partial l(T)/\partial T] = f(t)$ на рис. 3, дают более точное представление о природе обнаруженных скачков на дилатометрических кривых. Близость температур экстремумов BaZrO₃ (895 °С), SrZrO₃ (875 °С) и $m\text{-ZrO}_2$ (820 °С) подтверждает одинаковую природу отмеченных эффектов. Таким образом, температурный диапазон устойчивости SrZrO₃ и BaZrO₃ ограничен температурой 700 °С.

Полученные экспериментальные кривые температурных зависимостей ТКЛР показаны на рис. 4. Эти данные были аппроксимированы функцией $a = A + B \cdot T$. Результаты показаны на рис. 5. Численные значения множителя B и средние значения ТКЛР по диапазону температур приведены в табл. 4.

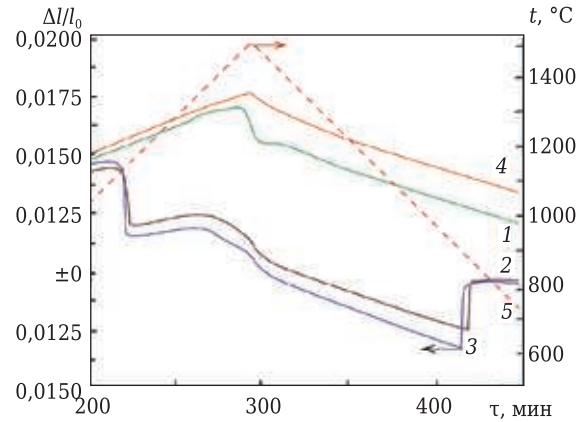


Рис. 2. Относительное изменение длины $\Delta l/l_0$ предварительно спеченных образцов CaZrO₃ (1), SrZrO₃ (2), BaZrO₃ (3) и YSZ (4) при нагреве и охлаждении со скоростью 5 °С/мин

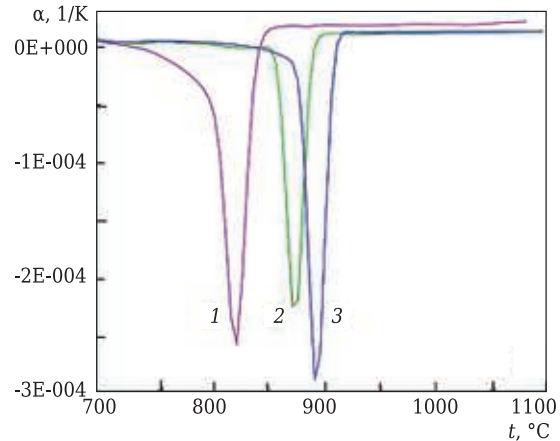


Рис. 3. Температурные зависимости α $m\text{-ZrO}_2$ (1), SrZrO₃ (2) и BaZrO₃ (3) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

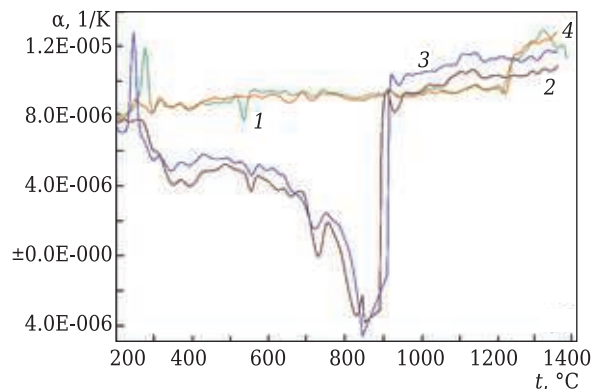


Рис. 4. Температурные зависимости α CaZrO₃ (1), SrZrO₃ (2), BaZrO₃ (3) и YSZ (4) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

Стабилизированный диоксид циркония кубической структуры характеризуется слабым монотонным ростом ТКЛР в диапазоне 20–1200 °С.

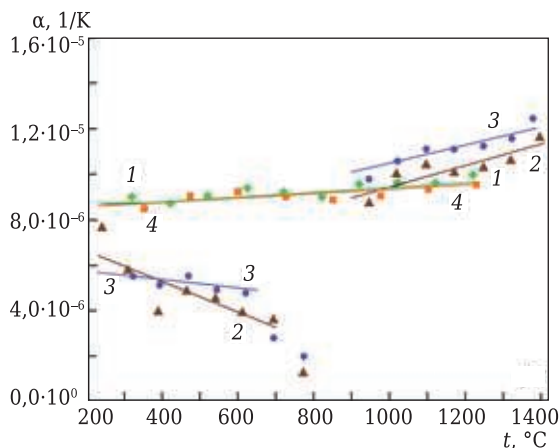


Рис. 5. Линейная аппроксимация температурной зависимости α CaZrO₃ (1), SrZrO₃ (2), BaZrO₃ (3) и YSZ (4) при охлаждении со скоростью 5 °С/мин

Таблица 4. Средние значения ТКЛР и коэффициенты линейной аппроксимации температурных зависимостей ТКЛР при охлаждении материалов со скоростью 5 °С/мин

Материал	ΔT, °С	Средний ТКЛР, 10 ⁻⁶ 1/К	B (a = A + B·T)
CaZrO ₃	200–1200	9,15	1,08E-09
SrZrO ₃	900–1450	10,18	4,74E-09
	230–700	4,84	-6,73E-09
BaZrO ₃	900–1450	11,11	3,97E-09
	300–650	5,24	-1,83E-09
YSZ	200–1200	9,07	9,70E-10

Библиографический список

1. **Vassen, R.** Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.
2. **Tian, Y. S.** Recent developments in zirconia thermal barrier coatings / Y. S. Tian, C. Z. Chen, D. Y. Wang, Q. M. Ji // Surf. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 12, № 3. — P. 369–374.
3. **Tarrida, M.** Structural investigations of (Ca, Sr)ZrO₃ and Ca(Sn, Zr)O₃ perovskite compounds / M. Tarrida, H. Larguem, M. Madon // Phys. Chem. Miner. — 2009. — Vol. 3, № 6. — P. 403–413.
4. **Noguchi, T.** Reactions in the system ZrO₂–SrO / T. Noguchi, T. Okubo, O. Yonemochi // J. Am. Ceram. Soc. — 1969. — Vol. 52, № 4. — P. 178–181.
5. **Odoj, R.** Evaporation and standard enthalpy of formation of BaZrO₃(s) / R. Odoj, K. Hilpert // Z. Phys. Chem. Neue Folge. — 1976. — Bd 102. — S. 191–201.

Температурные зависимости ТКЛР CaZrO₃ и YSZ практически совпадают. Для BaZrO₃ и SrZrO₃ вычислены также средние ТКЛР и углы наклона температурных зависимостей ТКЛР. ТКЛР BaZrO₃ и SrZrO₃ значительно меньше, чем у YSZ, тогда как с точки зрения термобарьерного применения требуется высокое термическое расширение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено:

- при 6-ч выдержке при 1550 °С качественного уплотнения достигли только SrZrO₃ и YSZ. Плотность CaZrO₃ и BaZrO₃ сформировалась только на 80 %. Для их полного спекания требуется температура обжига выше 1550 °С и длительная изотермическая выдержка;
- диапазон температурной устойчивости SrZrO₃ и BaZrO₃ ограничен температурой 700 °С, что подтверждает литературные данные об ограничении их использования в качестве термобарьерных материалов;
- CaZrO₃ и кубический YSZ остаются стабильными до 1200 и 1550 °С соответственно;
- измеренные ТКЛР CaZrO₃ и YSZ приблизительно одинаковы и составляют 9,1·10⁻⁶–9,4·10⁻⁶ 1/К.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № АААА-А18-118020690196-3).

6. **Ianos, R.** Solution combustions synthesis of calcium zirconate, CaZrO₃, powders / R. Ianos, P. Barvinschi // J. Solid St. Chem. — 2010. — Vol. 183, № 3. — P. 491–496.

7. **Komolikov, Y. I.** Properties of ceramics obtained based on mechanically mixed powders of zirconium hydroxide and a dopant / Y. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. I. Pudov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 163–167.

Комоликов, Ю. И. Свойства керамики, полученной на основе порошков механической смеси гидроксида циркония и допанта / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. И. Пудов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 44–48. ■

Получено 17.08.21

© Ю. И. Комоликов, В. Р. Хрустов, И. Д. Кащеев, В. И. Пудов, 2022 г.

Я. А. Журавлёв, А. О. Овчинникова (✉), к. т. н. Е. А. Усольцев,
д. т. н. Е. Л. Фурман, к. т. н. И. Е. Фурман

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 541.8:[666.192.2:53.072.4

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА

Приведены результаты исследований поверхностных свойств суспензий для изготовления литейных форм, применяемых при литье по выплавляемым моделям. Представлены краевые углы смачивания суспензий разных модельных составов и поверхностное натяжение суспензии при использовании разных связующих. Сделаны выводы, касающиеся выбора рецептуры суспензии для изготовления керамической оболочки.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), плавленный кварц, модельный состав (МС), керамическая оболочка (КО), огнеупорный наполнитель, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания.

Литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) — один из самых дорогих и трудоемких способов литья, позволяющий получать отливки высокой точности и с низкой шероховатостью. Литье производится в неразъемную керамическую форму, получаемую нанесением покрытия на модель, изготовленную из легкоплавких материалов (парафина, воска, пластика и т. д.). Количество слоев в керамической оболочке (КО) зависит от объема заливаемого металла и требований к отливке.

Нанесение каждого керамического слоя происходит окунанием модели в суспензию, состоящую из связующего и мелкодисперсного огнеупорного наполнителя (до 45 мкм), с последующей обсыпкой тем же наполнителем, но более крупной фракции (0,125–0,4 мм). Затем необходима сушка, которая занимает в зависимости от толщины слоя и вида связующего от 5 до 240 мин и повторяется до получения необходимого коли-

чества слоев (от 4 до 40). Далее легкоплавкая модель удаляется в кипящей воде или с помощью пара, а оболочка прокаливается в печи при 600–800 °С для полного удаления остатков модельного состава (МС) из формы. Качество поверхности отливок, получаемых методом ЛВМ, зависит в основном от капиллярного взаимодействия суспензии с поверхностью модели и обсыпочно-го материала.

В последнее время на отечественном рынке появилось большое количество новых МС, связующих для приготовления суспензии, в том числе водных связующих, являющихся экологичной заменой гидролизованного этилсиликата, который готовят непосредственно в литейных цехах или используют готовое связующее типа ГС-20 (см. таблицу).

Кроме того, в связи с возрастающими требованиями к качеству и условиям отливки изделий из сплавов специального назначения

Характеристика связующих [1]

Показатели*	Армосил К	Армосил SR	Сиалит-20	Силарм	Keycote	Matrixcote	ГС-20
Внешний вид	Жидкость слабо-желтого или серого цвета без видимых механических примесей и включений		Вязкая жидкость от желтого цвета до коричневого	Жидкость серого цвета	Полупрозрачная жидкость белого цвета		Бесцветная или желто-коричневая жидкость
Массовая доля SiO ₂ , %	24–27	39–41	20–22	23	31	26,7	17–21
Плотность, г/см ³	1,168–1,182	1,296–1,310	1,133–1,135	1,17–1,20	1,203	1,156	0,95
pH	3,3–4,5	10–11	9,5–10,5	9,5	7,5	10,6	6–7

* Кинематическая вязкость всех связующих одинакова и составляет не более 10 сСт.



А. О. Овчинникова
E-mail: alisa.ovchinnikova@urfu.ru

сложной геометрической формы повышаются требования к огнеупорному наполнителю, поскольку природный кварц уже не удовлетворяет современным требованиям. Поэтому широкое распространение получил огнеупорный наполнитель в виде плавленного кварцевого стекла. В

отличие от природного кварца оно не подвержено полиморфным превращениям, имеет низкие ТКЛР и теплопроводность, что позволяет устранить появление большого количества дефектов. В этой связи актуальным является изучение поверхностных свойств суспензий для изготовления форм точного литья, а именно их поверхностного натяжения, смачивания и растекания по поверхности модельных масс и частиц армирующих огнеупоров.

Сейчас в России имеется несколько крупных поставщиков плавленного кварца: ООО «Родонит» (Санкт-Петербург), ООО «Кефрон» (Екатеринбург), ОАО «Динур» (г. Первоуральск). Продукция этих поставщиков была использована для проведения экспериментов. Различия получаемых данных при измерении поверхностного натяжения составляли всего 1–2 %, что является погрешностью при измерении.

Для получения КО, в частности первого слоя, определяющего качество отпечатка, требуется обеспечить минимальный (желательно, менее 50 град) краевой угол смачивания суспензии к поверхности модели. В настоящей работе исследовали краевые углы смачивания суспензией МС и поверхностное натяжение суспензии при использовании разных связующих.

Поверхностное натяжение суспензий, используемых в литейном производстве, изучено слабо. Например, авторы публикации [2] при измерении поверхностного натяжения водной суспензии на основе бентонита обнаружили резкое снижение и последующее увеличение поверхностного натяжения, которое, по всей видимости, происходило в результате слабого химического взаимодействия между бентонитом и водой. В работе В. М. Витюгина такого эффекта не наблюдалось, зато был отмечен рост поверхностного натяжения в некотором интервале концентраций твердой фазы [3]. Таким образом, полученные данные противоречат друг другу.

Существует множество способов измерения поверхностного натяжения. В нашем эксперименте сравнивали два метода: метод максимального давления газа в пузырьке и метод Вильгельми. При использовании метода отрыва пластины Вильгельми в момент времени, когда краевой угол смачивания становится большим, появляется расхождение с результатами измерения методом максимального давления газа в пузырьке. Появление такой неточности было описано М. К. Адамом [4]. Результаты измерения поверхностного натяжения суспензии методом максимального давления газа в пузырьке показаны на рис. 1. Видно, что поверхностное натяжение суспензий не изменяется с увеличением количества твердой фазы и зависит только от природы связующего. Это подтверждается результатами исследований [5] и несколько расходится с выводами других авторов [6–8]. Вероятно, при увеличении доли твердой фазы в суспензии на поверхности формируется тонкая пленка из связующего компонента, которая и определяет поверхностное натяжение суспензии в целом.

Смачивание поверхности подложек для разных связующих и модельных масс оценивали по равновесному краевому углу смачивания θ , измеряемому методом лежащей капли (рис. 2). Измерения были проведены на разных МС, как на ювелирных (Castaldo Green Color), так и на литейных, таких как ПС50-50 (композиция: парафин 50 %, стеарин 50 %) и МВС-3А [9, 10].

Краевой угол смачивания θ измеряли на чистых связующих кремнезолей с разными растворителями и суспензиями на их основе. Установлено, что при повышении содержания огнеупорного наполнителя до 2,0 кг/л, обеспечивающего рабочую вязкость суспензии от 40 до 75–80 с (воронка ВЗ-4), θ увеличивается (рис. 3). Видно, что на участке с концентрацией твердой фазы, необходимой для создания суспензии

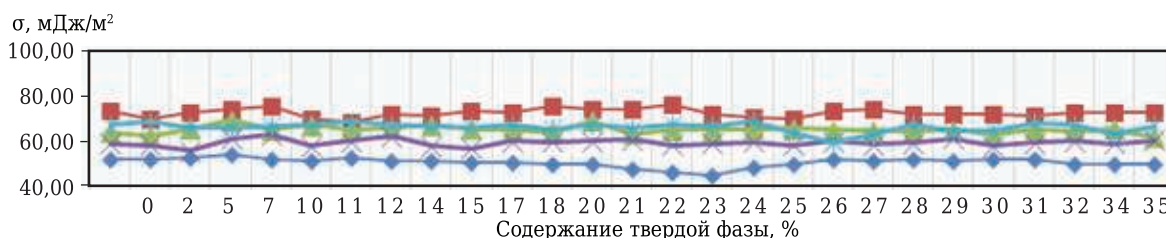


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ суспензии от содержания в ней связующего: ■ — ГС-20; ■ — Ludox-SK; ■ — Армосил-К; ■ — CH-100; ■ — Remasol

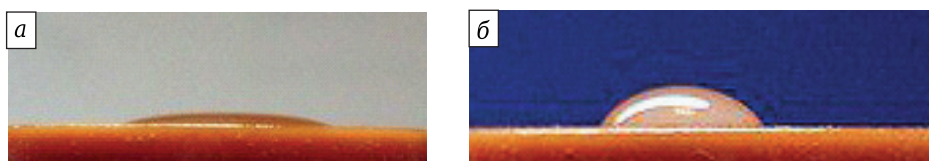


Рис. 2. Схемы для определения θ : а — гидролизированный ЭТС на ПС50-50; б — связующее Армосил на ПС50-50 [9]

ЛВМ (от 30 %), при использовании разных МС наблюдается различие в θ приблизительно 5 град, что можно объяснить неодинаковым химическим составом воска. Кроме того, θ растет с увеличением содержания твердой фазы в суспензии; при достижении некоторой концентрации твердой фазы в суспензии θ перестает расти. Поверхностное натяжение остается неизменным, хотя краевой угол смачивания является функцией поверхностного натяжения. Возникает вопрос: почему у суспензий по мере увеличения содержания твердой фазы растет краевой угол смачивания? На основании полученных данных можно сделать следующий вывод: на формирование краевого угла смачивания суспензии влияют частицы твердой фазы, механически сдерживающие продвижение жидкости в процессе растекания. Таким образом, процесс растекания суспензии существенно отличается от процесса растекания «прозрачной» жидкости и состоит из нескольких этапов.

Для исследования движения периметра смачивания жидкостей с малыми краевыми углами смачивания по отношению к подложке хорошо подходит съемка сверху. В процессе исследования растекания суспензии по поверхности подложки при съемке капли сверху наблюдалось несколько этапов: момент касания суспензией подложки и формирование капли; растекание капли суспензии и формирование кажущегося краевого угла смачивания; продвижение периметра смачивания сквозь конгломерат частиц; формирование истинного краевого угла смачивания «прозрачной» жидкостью.

Связующее (в данном случае гидролизированный ЭТС) продолжает растекаться, так как имеет небольшой краевой угол смачивания подложки. Получается, что суспензия разделяется на две составляющие: наполнитель, который в данном случае представляет собой пористое тело, и связующее, которое фильтруется сквозь пористое тело. Это явление показано на рис. 4 на примере смачивания подложки суспензией.

Таким образом, при разработке технологии изготовления отливок методом ЛВМ и выборе рецептуры приготовления суспензии необходимо ориентироваться на краевой угол смачивания МС связующим без добавки наполнителя, так как краевой угол, сформированный суспензией, является суммарной характеристикой вязкого течения и механического торможения жидкости путем формирования «пробки» по границе раздела фаз. Если подобрать связующее, изначально обладающее большим краевым углом смачивания МС, то при добавке огнеупорного наполнителя есть риск получить брак из-за неплотного первого слоя в результате недостаточной адгезии первого слоя оболочки к МС и последующим слоям. Это приведет к искажению геометрии отливок и появлению засоров.

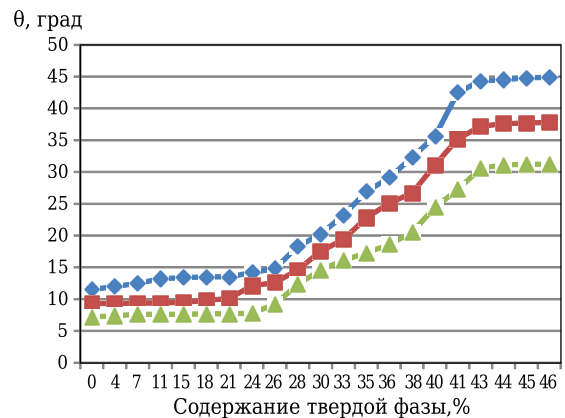


Рис. 3. Зависимость θ от концентрации твердой фазы в суспензии: $\diamond$ — суспензия на ПС 50/50; $\blacksquare$ — суспензия на МВС-3А; $\blacktriangle$ — суспензия на Green Color

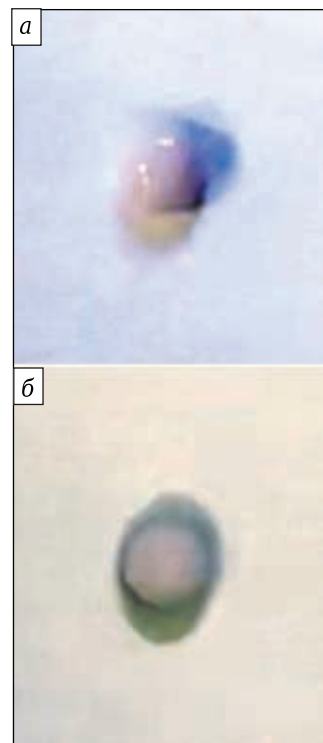


Рис. 4. Смачивание суспензией подложки: а — вид сверху на каплю в начальный момент времени; б — то же после формирования краевого угла смачивания

Библиографический список

1. Научно-технический центр «Компас» [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.compass-kazan.ru/armosil.php>.
2. Дадашев, Р. Х. Методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонитов / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов, И. Н. Дадашев // Журнал физической химии. — 2020. — Т. 94, № 7. — С. 1114–1118.
3. Витюгин, В. М. Исследование влияния концентрации бентонитовых суспензий на поверхностное натяжение и реологические свойства / В. М. Витюгин, О. А. Фукс, Т. Н. Сомова // Изв. Томского политех. ин-та им. С. М. Кирова. — 1977. — Т. 214. — С. 106–108.

4. **Адам, Н. К.** Физика и химия поверхностей / Н. К. Адам. — М. : Гостехиздат, 1947. — 552 с.

5. **Адамсон, А. В.** Физическая химия поверхностей / А. В. Адамсон. — М. : Химия, 1979. — 568 с.

6. **Gavin, D.** An analysis into surface tension — the missing link to a good prime coat? / D. Gavin // EICF European Casting Conference, Porto, 2018.

7. **Мартынов, К. В.** Керамические формы на кремнезольном связующем для литья по выплавляемым моделям : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Мартынов Константин Викторович. — СПб., 2005. — 18 с.

8. **Казанцев, С. П.** Эффективность использования связующих для ЛВМ / С. П. Казанцев, А. О. Овчинникова, Е. Д. Потапова, И. Е. Фурман // Литейное производство. — 2020. — № 10. — С. 11–16.

9. **Озеров, В. А.** Литье по выплавляемым моделям / В. А. Озеров, С. С. Фельдман, Я. И. Шкленник. — М. : Машгиз, 1958. — 321 с.

10. Модельно-восковой состав МВС-3А [Электронный ресурс]. — URL : <https://scproduct.ru/mvs-3a.html>. ■

Получено 21.10.21

© Я. А. Журавлёв, А. О. Овчинникова,

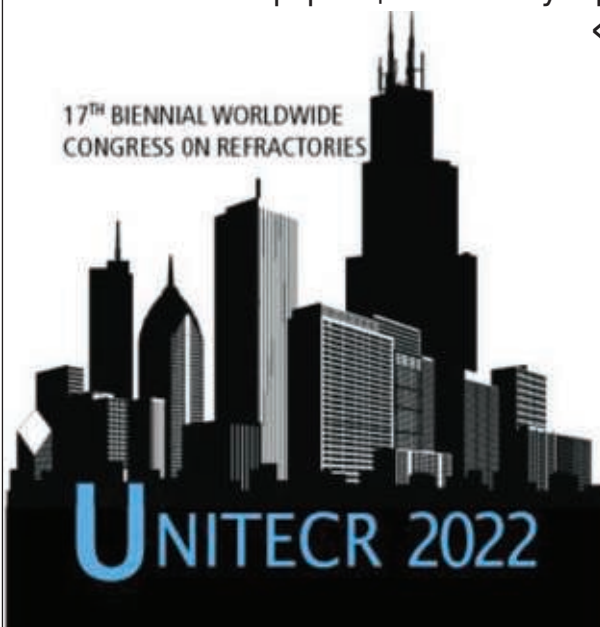
Е. А. Усольцев, Е. Л. Фурман, И. Е. Фурман, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

«Огнеупоры как глобальная отрасль»

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

Д. т. н. Ю. Н. Крючков (✉)

ФГБОУ ВО «Гжельский государственный университет»,
пос. Электроизолятор Московской обл., Россия

УДК 666.3-127:[539.297.1+544.023.522]

УТОЧНЕНИЕ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ КЕРАМИКИ

Уточнены методические требования к проводимым исследованиям путем обязательного указания размеров образцов для экспериментов. Отмечена необходимость использования не объемных, а массовых значений структурных параметров материалов, а также учета градиентности свойств пористых материалов. Отмечена несогласованность результатов определения параметров пористой структуры и свойств керамики разными методами из-за неточности моделей пористой среды и перколяционных эффектов. Предложена новая (более строгая) методика определения фильтрующих свойств пористой керамики по экспериментальным данным.

Ключевые слова: *проницаемая керамика, пористая структура, насыпная пористость, размер частиц, радиусы капилляров, проницаемость, перколяционные эффекты, градиентность свойств.*

Пористые материалы, изготовленные из монофракционных керамических порошков, широко применяются для фильтрования жидкостей, газов, расплавов металлов; каталитической очистки жидкостей и газов от вредных веществ, диспергации газов в жидкостях и расплавах металлов, адсорбционной очистки жидкостей или газов и т. д. Структура пористых порошковых материалов имеет хаотичный характер. Капилляры имеют сужения (горла) и расширения (в зонах их пересечения друг с другом) [1–6]. Особенности этой структуры при исследовании проницаемых материалов часто не учитываются или слишком грубо учитываются (см., например, [6]) там, где используют не трехмерные модели пористого материала, а модели в виде непересекающихся капилляров.

В публикации [4] проанализированы методы определения распределения пор по размерам в пористых материалах и показано, что ртутная порометрия и метод вытеснения жидкости газом имеют большие погрешности в области крупных пор и что оценка распределения пор по расходу воздуха дает слишком искаженные результаты и поэтому использовать такой метод вряд ли целесообразно.

Цель настоящей работы — предложить более строгий подход к анализу пористой структу-

ры материалов и определить основные требования к проводимым исследованиям.

ИССЛЕДУЕМЫЙ ДИАПАЗОН ПОРИСТОСТИ

Во многих работах (например, [6]) для моделирования и анализа структуры проницаемых материалов используется простая кубическая упаковка C пористостью $P = 0,476$. Такой подход часто неприемлем при обработке экспериментальных данных, так как порошковые материалы сохраняют связность только при пористости P ниже насыпной пористости $P_r = 0,37$ для сферических частиц. Значение P_r возрастает с искажением их формы, удлинением и уменьшением размера частиц, что должно быть учтено в исследованиях.

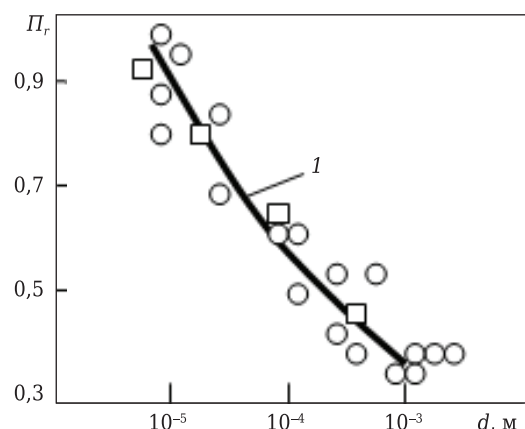


Рис. 1. Зависимость P_r дисперсных систем от среднего размера d составляющих их частиц: 1 — аппроксимационная зависимость (1); $\circ$ — по экспериментальным данным [2]; $\square$ — по данным аналитического расчета [9]



Ю. Н. Крючков
E-mail: yu-kryuchkov@yandex.ru

Значения насыпной плотности дисперсных систем $V_r = 1 - P_r$ хорошо аппроксимируются следующей зависимостью [3]:

$$\begin{aligned} P_r &= 0,1(0,001D/D_0)^{-0,19} \text{ при } D_0 = 10^{-3} \text{ м,} \\ 10^{-3} > D > 6,5 \cdot 10^{-6}; \\ P_r &= 0,37 \text{ при } D \geq 10^{-3}; \\ P_r &= 0,97 \text{ при } D \leq 6,5 \cdot 10^{-3}. \end{aligned} \quad (1)$$

Из рис. 1 видно, что полученная зависимость удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные данные. Определяя экспериментально насыпную пористость или плотность керамического порошка, можно учесть снижение ее в граничном со стенкой и дном стандартного цилиндра слое [7].

При уплотнении пористость P , а значит, и проницаемость K материала начинают снижаться (рис. 2) и становятся равными нулю при $P = 0,08 \div 0,09$ у материалов из монофракционных

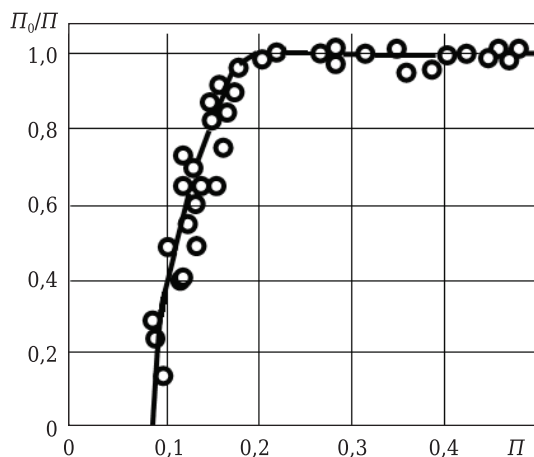


Рис. 2. Зависимость относительной открытой пористости P_0/P от общей пористости P образцов

сферических порошков и при $P = 0,12 \div 0,13$ у материалов из полифракционных порошков и природных материалов [5].

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во многих научных работах используются не объемные, а массовые значения структурных параметров (например, [6, 8]). Определение удельной поверхности S_0 в $\text{м}^2/\text{г}$ вместо $\text{м}^2/\text{м}^3$ или отнесение структурных параметров не к пористости, а к плотности материала снижает наглядность результатов и затрудняет сравнение структуры разных материалов (например, корундовых с кварцевыми).

Градиентность свойств пористых материалов

При исследовании проницаемых материалов не принято указывать размеры экспериментальных образцов. Так, в публикации [2] проанализировано влияние размера и формы кристаллов электроплавленного корунда на микроструктуру

и проницаемость пористой керамики, но не указаны размеры исследуемых образцов. Даже при определении прочности пористых и непористых материалов она с уменьшением размеров образцов существенно возрастает, так как снижается количество крупных дефектов в образце. Кроме того, меняется плотность материала от торцов к центру по высоте (при прессовании образцов) или повышается плотность поверхностного слоя образцов (при экструзионном формовании вследствие затирки поверхностных пор).

Покажем, что размеры и форма образцов существенно влияют на измеряемые параметры пористой структуры материала и размеры исследуемых образцов необходимо указывать.

На рис. 3 показаны результаты моделирования процесса газопереноса в пористых материалах при перепаде давления [3]. Видно, что чем толще материал, тем меньше вклад в течение газа через него крупных пор. Течение газа по самым крупным порам при повышении толщины материала (измеряется умножением размера частиц на количество слоев N из них в плоском образце) почти прекращается более мелкими порами, которые случайным образом перекрывают крупные поры. По кривой 1 течение газа через освобожденные от жидкости поры прекращается при толщине материала, большей $4D$ (D — диаметр частиц, из которых состоит материал), а работают лишь 15 % пор (наиболее крупных). По кривой 2 течение газа через поры, составляющие 20 % всего количества пор, пре-

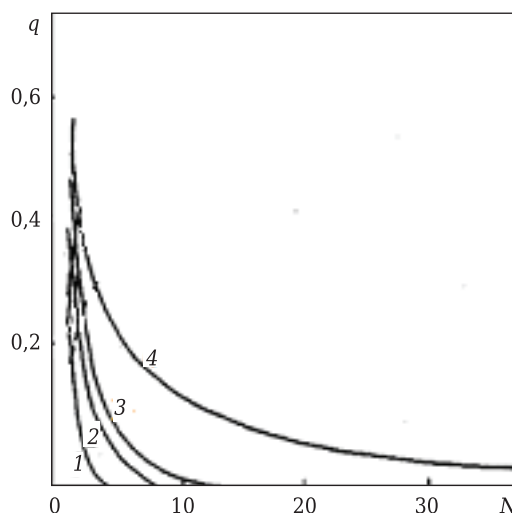


Рис. 3. Степень прохождения газа q по наиболее крупным порам через слой N решетки, моделирующей пористую структуру порошкового материала, в зависимости от используемой доли крупных пор в их распределении по размерам: 1 — 15 % самых крупных пор всего их количества; 2 — 20 % самых крупных пор всего их количества; 3 — 22 % самых крупных пор всего их количества; 4 — 24,7 % крупных пор (соответствует среднему радиусу пор в материале) и газ проходит через любую толщину материала

кращается при толщине, большей $8D$. По кривой 3 течение газа через поры, составляющие 22 % всего количества пор, прекращается при толщине, большей $13D$. По кривой 4 через поры, составляющие 24,7 % всего количества пор, газ по этим порам проходит через любую толщину материала.

Для увлажненных материалов с возрастанием их толщины средний радиус пор, по которым течет газ, снижается. Из рис. 3 следует вывод о важности учета размеров и геометрии (формы) исследуемых образцов. Это подтверждается С. С. Бартеневым [10, 11], который указывает, что данные ртутной порометрии могут различаться в 2–4 раза.

Несоответствие методов определения параметров структуры

Разные методы определения параметров пористой структуры плохо согласуются между собой и слабо коррелируют с реальными свойствами проницаемых материалов [10] из-за неточности моделей пористой среды и перколяционных эффектов.

Из-за влияния перколяционных эффектов методы газожидкостной и ртутной порометрии дают искаженные результаты распределения пор по размерам [4]. Следовательно, эти методы целесообразнее использовать только для оценки гидравлических характеристик пористых проницаемых материалов и контроля производственных процессов. Метод оптической порометрии охватывает более широкий диапазон размеров пор, так как распределение пор определяется по их средним сечениям (рис. 4). Смещение размеров пор в область более мелких пор при оценке параметров пористой структуры методами ртутной и газожидкостной порометрии связано не только с тем, что они определяют значения по самым узким сечениям (горлам) пор, но и с перколяционным эффектом [13, 14].

Перколяционный эффект проявляется в том, что газ начинает проходить через образец только при освобождении от жидкости критического объема пор разных размеров. Аналогично и с ртутной порометрией: до 30 % наиболее крупных пор не определяется. На ступенях давления газа (ртути) часть жидкости не вытесняется (поры не заполняются ртутью), если эти поры окружены более мелкими порами, капиллярное давление в которых выше давления газа или ртути. Поэтому разрыв со стороны крупных пор при оценке параметров пористой структуры методами ртутной или газожидкостной порометрии и оптической порометрии значителен.

Положительным фактором метода газожидкостной порометрии по расходу газа является возможность определения среднего (гидраули-

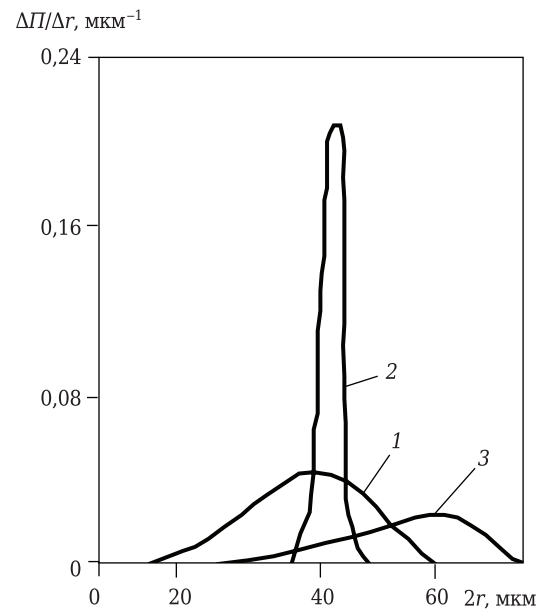


Рис. 4. Распределение пор по размерам порошка с размерами частиц менее 0,16 мм [4]: 1 — метод ртутной порометрии; 2 — метод газожидкостной порометрии по расходу газа; 3 — метод оптической порометрии

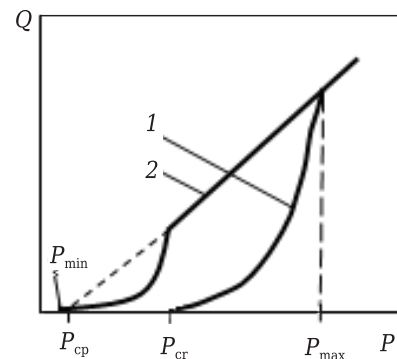


Рис. 5. Типичная газожидкостная порограмма: прямая (1) и обратная (2) ветви

ческого) радиуса P_{cr} и по прямой, и по обратной ветви порограммы (рис. 5) [12].

Способы определения средней величины пор методом газожидкостной порометрии, широко используемые в исследованиях, не всегда оправданы. Так, методом определения величины пор проницаемых порошковых материалов (ГОСТ 26849–86) измеряют давление, необходимое для выделения воздуха на поверхности полностью насыщенного жидкостью образца первого пузырька воздуха (соответствует критическому давлению P_{cr} , см. рис. 5), при определении максимальной величины пор. Давление же, соответствующее началу выделения воздуха по всей поверхности образца (соответствует промежуточному давлению между P_{cr} и P_{max} , см. рис. 5) при определении средней величины пор, намного выше реального значения P_{cr} . Поэтому средняя величина пор (см. рис. 5), соответ-

ствующая давлению $P_{ср}$, значительно меньше максимальной величины пор по ГОСТ 26849–86, соответствующей давлению $P_{ср}$. Таким образом, методику по ГОСТ 26849–86 для определения средней величины пор нельзя считать верной.

Новая методика определения фильтрующих свойств пористой керамики

В настоящей работе предлагается более строгая методика определения фильтрующих свойств пористой керамики:

– сначала экспериментально по расходу газа или жидкости через образец определяется проницаемость материала K , затем по обратной кривой в газожидкостной порометрии (по $P_{ср}$) определяется средний размер пор r ;

– далее используется уравнение Пуазейля для проницаемости материала K [13], которое описывает ламинарное течение жидкости или газа в пористом материале, в следующем виде:

$$K = Pr^2/(8\xi), \quad (2)$$

где Π — пористость материала; ξ — коэффициент извилистости капилляров;

– после преобразования уравнения (2) определяется ξ :

$$\xi = Pr^2/(8K). \quad (3)$$

Представляет интерес сравнение коэффициента извилистости капилляров по экспериментальным данным и по аналитическому уравнению [9]:

$$\xi = 1/[\Pi(1 - \ln\Pi)]. \quad (4)$$

В таблице в качестве примера использования предлагаемой методики приведены результаты расчета ξ по экспериментальным средним размерам частиц и K [14] для спеченного монофракционного материала в сравнении с ξ по уравнению (4). Радиус капилляров был определен методом газожидкостной порометрии, а проницаемость — по расходу газа при ламинарном течении.

Из таблицы видно, что расчеты ξ по экспериментальными данным и по предлагаемой методике удовлетворительно согласуются с расчетами

по аналитическому уравнению. Кроме того, экспериментальные данные, полученные по предлагаемой методике и рассчитанные по уравнению (3), удовлетворительно согласуются друг с другом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Так как проницаемость K материалов близка к нулю при $\Pi = 0,08 \div 0,13$, то аналитическое моделирование в области $\Pi = 15\%$ слишком грубое и следует использовать только экспериментальные данные.

2. Для наглядности результатов и облегчения сравнительного анализа структуры и прочности разных материалов лучше использовать объемные (например, пористость), а не массовые (например, плотность) значения структурных параметров.

3. В исследованиях необходимо учитывать градиентность свойств пористых материалов.

4. Разные методы определения параметров пористой структуры не согласуются между собой и слабо коррелируют с реальными свойствами проницаемых материалов из-за неточности моделей пористой среды и влияния перколяционных эффектов.

5. Предложена новая (более строгая) методика определения фильтрующих свойств пористой керамики по экспериментальным данным.

Библиографический список

1. **Красный, Б. Л.** Влияние размера и формы кристаллов электроплавленного корунда на микроструктуру и проницаемость пористой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. М. Усс // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 20–24.
2. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. — Л.: Энергия, 1974. — 264 с.
3. **Крючков, Ю. Н.** Структурные и перколяционные параметры пористых и дисперсных порошковых систем / Ю. Н. Крючков // Теор. основы хим. технологии. — 2001. — Т. 35, № 6. — С. 617–626.
4. **Крючков, Ю. Н.** Особенности определения параметров пористой структуры керамических материалов / Ю. Н. Крючков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 117, 118.
5. **Красный, Б. Л.** Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. Ю. Омаров // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 40–44.
6. **Гурьев, В. В.** Определение гидравлического радиуса пористой структуры керамических материалов / В. В. Гурьев, В. И. Никитин, В. А. Кофанов // Стекло и керамика. — 2016. — № 7. — С. 25–34.
7. **Крючков, Ю. Н.** Плотность свободнонасыпных порошковых материалов / Ю. Н. Крючков // Стекло и керамика. — 1986. — № 9. — С. 25, 26.
8. **Кругляков, В. Ю.** Влияние состава и свойств формовочных масс на характеристики корундовых блоч-

Параметры структуры пористых порошковых материалов из частиц разных размеров D

D , мкм	Π	$2g$, мкм [14]	K , мкм ² [14]	ξ по уравнению	
				(3)	(4)
700	0,41	195	254	1,92	1,29
554	0,40	161	154,1	2,10	1,30
442	0,39	117	96,2	1,73	1,32
360	0,38	92	62,1	1,62	1,34
277	0,37	59,0	33,0	1,36	1,22
221	0,35	43	17,6	1,15	1,39
171	0,33	33	14,8	0,76	1,44
139	0,32	30	6,6	1,36	1,46

ных носителей / В. Ю. Кругляков, Е. Ф. Сутормина, Н. А. Куликовская [и др.] // Стекло и керамика. — 2017. — № 11. — С. 11–17.

9. **Крючков, Ю. Н.** Структура и свойства гетерогенных пористых, композиционных материалов / Ю. Н. Крючков. — Saarbrücken : LAP Lambert, Academic Publishing, 2011. — 306 с.

10. **Бартенев С. С.** Коэффициент фильтрации и распределение пор по размерам в недеформируемых пористых материалах. 3. Ламинарное течение газов через реальные пористые материалы / С. С. Бартенев // Журнал физической химии. — 1975. — Т. 49, № 7. — С. 1757–1760.

11. **Бартенев, С. С.** Коэффициент фильтрации и распределение пор по размерам в недеформируемых пористых материалах. 4. Расчет коэффициента филь-

трации пористых материалов / С. С. Бартенев // Журнал физической химии. — 1975. — Т. 49, № 7. — С. 1761–1764.

12. **Кривобок, С. М.** Некоторые особенности течения газа через смоченные пористые перегородки / С. М. Кривобок, В. Д. Волгин // Инж.-физ. журн. — 1979. — Т. 37, № 3. — С. 443–448.

13. **Хейфец, Л. И.** Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. — М. : Химия, 1982. — 320 с.

14. Пористые проницаемые материалы : справ. изд. ; под ред. С. В. Белова. — М. : Металлургия, 1987. — 335 с. ■

Получено 08.10.21
© Ю. Н. Крючков, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10th–14th July 2022

ICC9



КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)
и конференция Electroc ceramics 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



Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **С. Ю. Федоров**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 666.3:546.831-31+669.14-62-436.1].017:539.92

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНОЙ ПАРЫ ТРЕНИЯ Y-TZP-КЕРАМИКА – ЗАКАЛЕННАЯ СТАЛЬ

Установлена взаимосвязь параметров режима шлифования с характером фрикционного взаимодействия и трибологическими характеристикам гибридной пары трения образец Y-TZP-керамики – стальной шарик на этапе приработки. Показано, что механизм влияния технологии изготовления керамической детали на условия фрикционного взаимодействия, коэффициент трения, ширину и состояние дорожки трения базируется на изменении шероховатости и морфологии шлифованной поверхности керамики после финишной обработки. С использованием выявленных закономерностей разработаны технологические рекомендации по изготовлению керамических деталей для гибридных трибоузлов.

Ключевые слова: Y-TZP-керамика, режим шлифования, шероховатость, морфология поверхности, трение, трибологические характеристики, перенос материала, износ.

ВВЕДЕНИЕ

Надежность гибридных узлов трения при проектировании обеспечивается за счет выполнения триботехнических требований, сформулированных на основе экспериментально установленных трибологических характеристик для пары металл – керамика, а при изготовлении — безусловным выполнением требований по точности деталей и качеству их поверхности [1, 2]. Практика создания и эксплуатации этих узлов трения показывает, что для керамических деталей, имеющих повышенную чувствительность к условиям эксплуатации, целесообразно объединить исследовательские, конструкторские и технологические процедуры в единую систему принятия рациональных решений в условиях недостаточной информации о поведении гибридных узлов трения при эксплуатации [3].

В настоящее время этот подход фрагментарно используется при создании керамических материалов трибологического назначения и изготовлении деталей из них. Например, в статьях [4–7] показано, что управление трибологическими характеристиками пары циркониевая керамика (Y-TZP-керамика) – металл позволяет повысить эффективность узлов трения из этих

материалов. Установлена [8, 9] связь условий шлифования с качеством рабочих поверхностей, со степенью дефектности поверхностного слоя, с коэффициентом трения и интенсивностью износа деталей из Al_2O_3 - и SiSiC-керамики. Вопросы роста износостойкости Y-TZP-керамики за счет повышения однородности структуры, минимизации дефектов, введения в ее состав наноразмерных волокон и пластин графена обсуждаются в публикациях [10–17]. В статьях [18–22] показана перспективность управления трибологическими характеристиками деталей из Y-TZP-керамики за счет их эффективной механической обработки и структурной модификации поверхностного слоя. Механизм износа рабочих поверхностей трибопары шарик из Y-TZP-керамики – покрытие AlCrN на нержавеющей стали при разных скоростях трения изучен авторами статьи [23]. Несмотря на очевидную актуальность этого научного подхода, многочисленные связи в цепочке исследование – проектирование – изготовление – эксплуатация для керамических деталей остаются неопределенными, что замедляет темпы внедрения гибридных узлов трения.

В настоящей работе поставлена цель — изучить влияние параметров режима шлифования поверхности образцов Y-TZP-керамики на характер фрикционного взаимодействия и трибологические характеристики гибридной пары трения Y-TZP-керамика – закаленная сталь на этапе приработки.



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Трибологические характеристики пары трения Y-TZP-керамика – закаленная сталь исследовали по кинематической схеме неподвижный шарик – плоская поверхность вращающегося образца на трибометре Basalt-2N. В испытаниях фиксировали тангенциальную силу $F_{тр}$ и коэффициент трения μ , а после окончания испытаний измеряли ширину дорожки трения b на образце в восьми симметрично расположенных точках с последующим нахождением среднего значения, площадь s налипov на дорожке трения (в процентах от ее общей площади) и исследовали ее морфологию.

Использовали образцы Y-TZP-керамики ($\sigma_{изг} = 950$ МПа, $K_{1с} = 9,0$ МПа·м^{1/2}, $\rho = 6,0$ г/см³) размерами 25×25×5 мм с разной шероховатостью и морфологией поверхностей, а также шарик диаметром 6 мм из стали ШХ15 (63 HRC, класс точности 40), неподвижно закрепленные в цанговом патроне трибометра. Условия трения: частота вращения образца ω 50 мин⁻¹, нормальная сила прижима F_n 20 Н, диаметр дорожки трения 18 мм, длина пути L 200 м. Разные значения шероховатости Ra и морфологии поверхности на образцах создавали за счет изменения параметров режима плоского шлифования алмазным кругом 1A1B2-01 100 % AC6 160/125 на станке модели ОШ-440. Образцы шлифовали при девяти режимах; изменяли продольную подачу $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин, поперечную подачу $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход, глубину шлифования t в диапазоне 0,01–0,05 мм. Скорость круга $v_{кр}$ в этих экспериментах оставалась неизменной и составляла 30 м/с.

Шероховатость поверхности керамических образцов измеряли на приборе Hommel Tester T8000 по осям x и y , причем ось x соответствовала продольному направлению шлифования и, соответственно, направлению выступов на поверхности, ось y — поперечному направлению шлифования и, соответственно, поперечному направлению выступов. Параметры b и s измеряли на оптическом микроскопе Stereo Discovery V12 (Zeiss). Морфологию шлифованной поверхности керамики и дорожек трения изучали на

сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMH после нанесения токопроводящей пленки в установке катодного распыления Quorum Q150R ES.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начальный момент фрикционного взаимодействия микровыступы на поверхности шарика контактируют с гребнями выступов на поверхности образца. Общий вид траектории перемещения шарика по поверхности образца и фрагмент дорожки трения, показанные на рис. 1, свидетельствуют о сложном характере фрикционного взаимодействия в этой трибопаре из-за ориентированного (по оси x) морфологического рисунка поверхности образца. Установлено, что в точках 1 и 3 траектория скольжения шарика совпадает с направлением гребней (см. рис. 1, а), в точках 2 и 4 шарик скользит поперек гребней, а в четырех секторах между этими точками угол преодоления шариком гребней изменяется. Одновременно с этим изменяется значение фактической площади контакта шарика и образца на одном обороте заготовки; в точках 1 и 3 это значение является наименьшим, в точках 2 и 4 — наибольшим.

На следующем этапе приработки гибридной пары трения состояние контактирующих поверхностей ее элементов изменяется: на шарике образуется площадка износа, а на образце формируется дорожка трения, частично покрытая налипками стали. Появление наливов связано с переносом стали на керамику в результате срезания микростружки с шарика заостренными гребнями образца и последующего «размазывания» части этой микростружки по шероховатой поверхности керамики из-за образующихся адгезионных мостиков связи между сталью и керамикой. Основной объем налива равномерно размещается между выступами на поверхности образца, причем толщина налива определяется размерами поперечного профиля поверхности образца. Установлено, что с ростом длительности трения площадь, занимаемая налипками на дорожке трения, постепенно увеличивается.

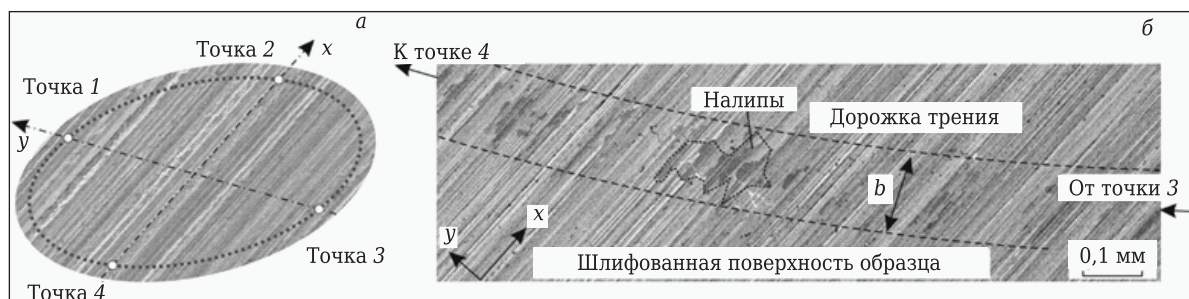


Рис. 1. Траектория взаимного перемещения стального шарика и образца Y-TZP-керамики (а) и состояние дорожки трения (б) на этапе приработки

Наибольшая интенсивность процесса образования наливов зафиксирована в центральной части дорожки трения на поверхности образцов, шлифованных на наиболее интенсивных режимах и имеющих остроконечные зазубренные гребни. По периметру дорожки трения налипсы распределены неравномерно; наибольшая интенсивность образования наливов зафиксирована в точках 2 и 4, в которых шарик скользит поперек гребней, наименьшая — в точках 1 и 3, в которых шарик скользит вдоль рисок. В качестве примера на рис. 1, б показаны налипсы стали, образовавшиеся на участке дорожки трения между точками 3 и 4.

На внешней поверхности наливов имеются многочисленные риски 1, ориентированные в направлении скольжения шарика и свидетельствующие о действии абразивного процесса в зоне фрикционного взаимодействия гибридной пары трения (рис. 2). Под действием циклических силовых и тепловых нагрузок на внешнюю поверхность наливов, инициируемых скользящим шариком, в налипах образуются и растут многочисленные трещины 2, приводящие к разрушению 3 и отслоению 4 их фрагментов. Образование сетки крупных трещин 5 способно инициировать полное разрушение налива, причем его фрагменты оказывают как абразивное воздействие с образованием рисок на внешнюю поверхность наливов и исходную шлифованную поверхность керамики, так и способны шаржироваться в соседний налип 6. В результате полного или частичного разрушения наливов обнажается исходная шлифованная поверхность Y-TZP-керамики. Совместное действие адгезионного и абразивного механизмов износа приводит к зарождению эксплуатационных дефектов в поверхностном слое Y-TZP-керамики.

Налипы на дорожке трения оказывают двойственное влияние на трибологические характеристики гибридной пары трения. С одной стороны, сглаживают поверхности трения, увеличивают прилегание их друг к другу при тре-

нии и снижают интенсивность износа шарика. С другой стороны, образовавшиеся налипсы усложняют характер фрикционного взаимодействия шарика и образца за счет: 1 — чередования участков, на которых реализуется трение сталь — керамика и сталь — сталь; 2 — увеличения площади фактического контакта шарика и образца и повышения мощности теплового источника; 3 — периодических разрушений наливов, генерирующих дополнительные циклические нагрузки, негативно влияющие на состояние поверхностного слоя керамики.

Результаты исследования трибологических характеристик скользящего контакта стального шарика с образцом Y-TZP-керамики на этапе приработки показаны на рис. 3. Представление экспериментальных данных в виде зависимостей параметр режима шлифования — трибологические характеристики позволило оценить влияние шероховатости и морфологии поверхности образцов на фрикционное взаимодействие гибридной пары трения.

Установлено, что наименьшие значения трибологических характеристик $F_{тр}$, μ и b гибридной трибопары Y-TZP-керамика — сталь зафиксированы при испытаниях образцов, шлифованных при менее интенсивных режимах. Повышение $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп}$ 1 мм/ход и t 0,04 мм) приводит к увеличению $F_{тр}$ от 2,1 до 4,1 Н, μ от 0,09 до 0,23, b от 0,19 до 0,24 мм (см. рис. 3, а). При возрастании $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр}$ 10 м/мин и t 0,04 мм) $F_{тр}$ увеличивается от 2,9 до 4 Н, μ от 0,14 до 0,21, b от 0,16 до 0,23 мм (см. рис. 3, б). Повышение t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр}$ = 10 м/мин и $S_{поп}$ = 1 мм/ход) приводит к увеличению $F_{тр}$ от 3,5 до 4,8 Н, μ от 0,17 до 0,28, b от 0,18 до 0,25 мм (см. рис. 3, в). Наибольшее влияние на трибологические характеристики шлифования оказывает глубина шлифования.

Характер изменения трибологических характеристик гибридной трибопары Y-TZP-керамика — сталь в зависимости от параметров режима шлифования в полной мере коррелирует с изменением шероховатости шлифованной поверхности керамики. Установлено, что увеличение $S_{пр}$, $S_{поп}$ и t приводит к повышению параметра Ra , измеренного как вдоль, так и поперек направления шлифования, причем значения Ra , измеренного поперек шлифования, выше, чем вдоль шлифования. Установлено, что при повышении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп}$ = 1 мм/ход и t = 0,04 мм) Ra увеличивается от 0,09 до 0,14 и от 0,44 до 0,53 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. При увеличении $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр}$ = 10 м/мин и t = 0,04 мм) Ra увеличивается от 0,12 до 0,20 и от 0,49 до 0,57 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. При повышении t в диапазоне

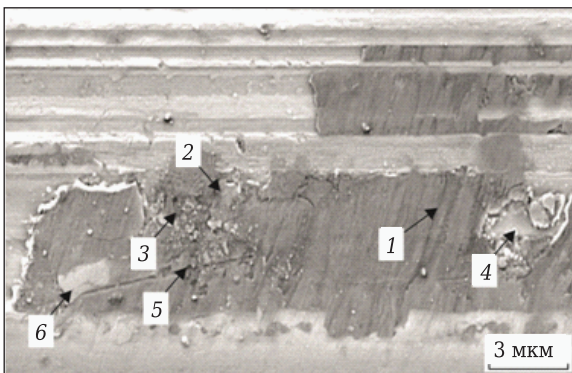


Рис. 2. Характер образования и разрушения наливов на дорожке трения образца Y-TZP-керамики

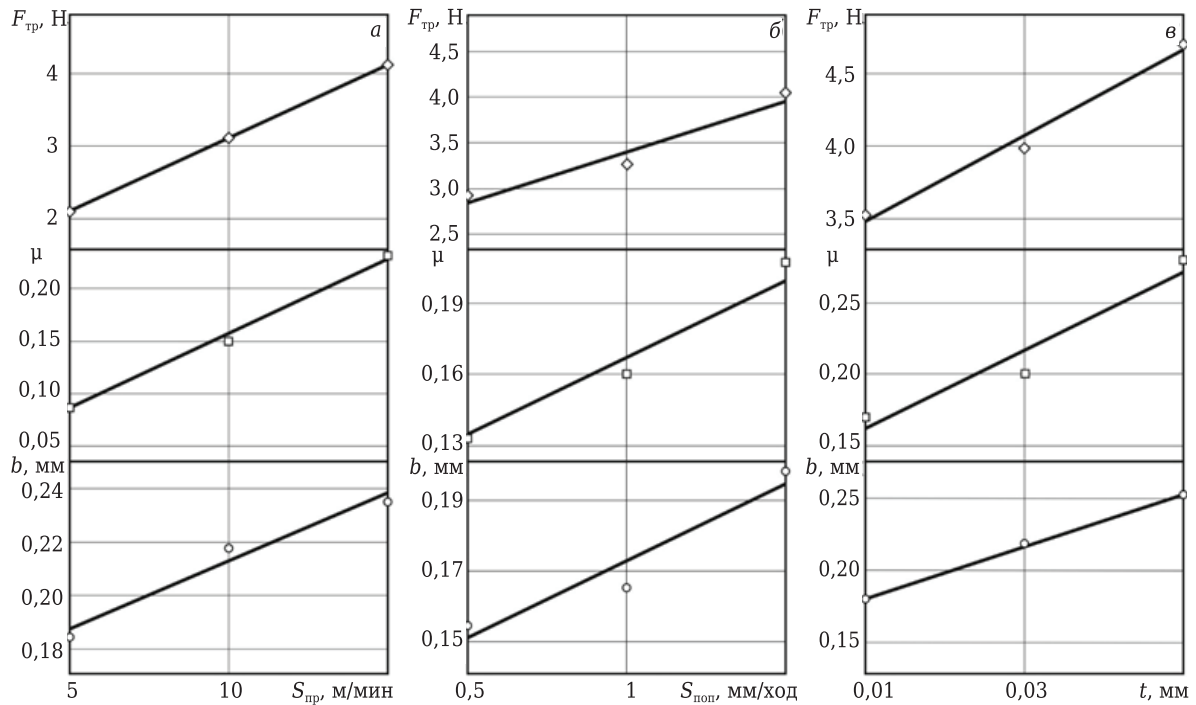


Рис. 3. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на трибологические характеристики гибридной трибопары Y-TZP-керамика – сталь

0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин и $S_{поп} = 1$ мм/ход) Ra увеличивается от 0,1 до 0,15 и от 0,42 до 0,54 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно.

Выявленное изменение шероховатости свидетельствует о трансформации морфологии шлифованной поверхности образцов Y-TZP-керамики при изменении режима шлифования. На основе анализа морфологических рисунков поверхностей, шлифованных при разных режимах и приведенных в статьях [24, 25], выделены три характерных морфологии, отражающих специфику их сложной рельефной анизотропии. Фрагмент поверхности со сглаженной морфологией, образующейся при наименее интенсивных режимах шлифования, показан на рис. 4, а, с развитой морфологией, образующейся при средних режимах шлифования, — на рис. 4, б, с грубой морфологией, образующейся при интенсивных режимах шлифования, — на рис. 4, в.

Основными элементами базового морфологического рисунка этих поверхностей являются чередующиеся выступы 1 и впадины 2, создающие условия для срезания микростружки с шарика и образования налипов на дорожке трения. Размеры и частота чередования выступов существенно зависят от параметров режима шлифования: например, с увеличением t значительно повышается контрастность рельефа шлифованной поверхности. Специфические особенности в эти морфологические рисунки вносят дополнительные элементы, к которым относятся продольные риски и наплывы, каплеобразные частицы, чешуйчатые наплывы, создающие ступенчатые перепады на выступах, а также разнонаправленные трещины и зоны локального разрушения. Появление этих дополнительных элементов в базовом морфологическом рисунке поверхности происходит под действием определенной совокупности силовых и тепловых на-

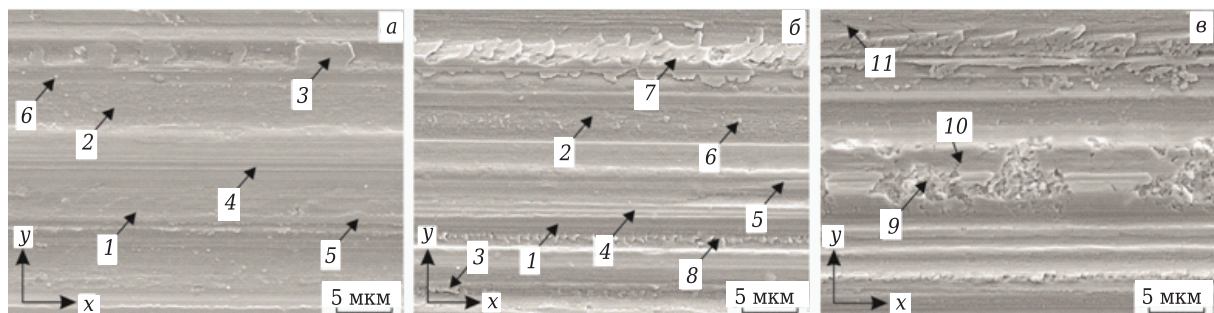


Рис. 4. Влияние режима шлифования на морфологию поверхности образцов Y-TZP-керамики

грузок, характерных для конкретного режима шлифования.

Установлено, что поверхности первого вида со сглаженной морфологией характеризуются равномерным волнообразным рельефом, образованным выступами 1 со скругленными гребнями и впадинами 2 (см. рис. 4, а). Внутреннее пространство впадин заполняют многочисленные чешуйчатые наплывы 3, а на поверхности выступов имеются продольные риски 4, продольные наплывы 5 и хаотично расположенные каплеобразные частицы 6. На поверхности Y-TZP-керамики со сглаженной морфологией не обнаружены трещины и зоны локального разрушения. Значения Ra для морфологии этого вида не превышают 0,1 и 0,4 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно.

Поверхности второго вида с развитой морфологией характеризуются волнообразным рельефом с нестабильной частотой чередования выступов 1 с угловатыми гребнями и впадин 2 (см. рис. 4, б). Чешуйчатые наплывы 3, продольные многочисленные риски 4 и продольные наплывы 5, образующие ступенчатые переходы от выступа к впадине, придают дополнительную развитость и разновысотный профиль поверхностям этого вида. На поверхности этого вида также присутствуют скопления каплеобразных частиц 6, продольные гребнеобразные выступы 7 и складчатые разрывы 8; трещины и области локального разрушения отсутствуют. Значения Ra для морфологии этого вида изменяются в диапазонах 0,1–0,3 и 0,3–0,5 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно.

Поверхности третьего вида с грубой морфологией имеют все элементы морфологического рисунка, присущие уже проанализированным поверхностям, а также многочисленные зоны локального разрушения 9, образовавшиеся в результате отслоения фрагментов дефектного поверхностного слоя на гребне выступов (см. рис. 4, в). От зон локального разрушения растут многочисленные поперечные трещины 10, а от продольных гребнеобразных выступов развиваются продольные трещины 11. Поверхности с этим типом морфологии имеют наиболее разновысотный профиль при увеличенной ширине впадин и выступов; значения Ra превышают 0,3 и 0,5 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно.

Сопоставление зависимостей, описывающих связи параметров режима шлифования с трибологическими характеристиками и с морфологией шлифованной поверхности образцов, показало, что механизм влияния технологии изготовления керамической детали на условия фрикционного взаимодействия, коэффициент трения, ширину и состояние дорожки трения базируется на изменениях

шероховатости и морфологии шлифованной поверхности керамики после финишной обработки. С интенсификацией режима шлифования возрастает число и высота выступов на поверхности, по которым происходит контактное взаимодействие стального шарика в первоначальный момент трения. В результате интенсификации режимов шлифования увеличивается высота поперечного профиля поверхности образцов и формируются заостренные гребни, ступенчатые перепады и зоны локального разрушения. Эти изменения существенно влияют на характер фрикционного взаимодействия шарика и образца, так как являются препятствиями для свободного скольжения шарика, инициируют многочисленные акты схватывания контактирующих поверхностей, увеличивают размеры и толщину наливов, а также неоднородность их распределения на дорожке трения. В совокупности с режимом трения эти взаимосвязанные факторы порождают эффект скачкообразного движения и генерируют нестационарные силовые и тепловые нагрузки, негативно влияющие на состояние поверхностного слоя керамики. В наибольшей степени негативность этих факторов проявляется при трении шарика и поверхности третьего вида; при длине трения L 200 м обнаружено появление новых очагов разрушения поверхностного слоя керамики на дорожке трения. В двух других случаях изменений в состоянии поверхностного слоя керамики на дорожке трения не зафиксировано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований вскрыта природа связи параметров режима шлифования образцов Y-TZP-керамики с характером фрикционного взаимодействия и трибологическими характеристиками гибридной пары трения Y-TZP-керамика – закаленная сталь на этапе приработки. Установлено, что шероховатость и морфология поверхности керамических образцов, определяемые режимом шлифования, приводят к увеличению тангенциальной силы, коэффициента трения, ширины дорожки трения, размеров наливов и неоднородности их распределения на дорожке трения. С использованием выявленных закономерностей разработаны технологические рекомендации по изготовлению керамических деталей для гибридных трибоузлов, обеспечивающие более полное использование их потенциальных возможностей. Основное положение предложенных рекомендаций — обоснованная целесообразность применения для финишной обработки рабочих поверхностей керамических деталей гибридных узлов трения технологиче-

ских методов, создающих разнонаправленный морфологический рисунок с минимальной высотой профиля.

Библиографический список

1. **Garg, H. C.** Performance of slot-entry hybrid journal bearings considering combined influences of thermal effects and non-Newtonian behavior of lubricant / *H. C. Garg, V. Kumar, H. B. Sharda* // Tribology International. — 2010. — Vol. 43, № 8. — P. 1518–1531.
2. **ГОСТ Р 50740–95** Триботехнические требования и показатели. Принципы обеспечения. Общие положения. Дата введения 01-01-1996.
3. **Kuzin, V. V.** Service-induced damages of the ceramic thrust bearing pivot in the seal section of electrical centrifugal pump system / *V. V. Kuzin, S. Y. Fedorov, V. L. Reutov, V. V. Koshcheev* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 564–568.
4. **Кузин, В. В.** Эксплуатационные повреждения пяты упорного керамического подшипника в узле гидрозащиты установки электроцентробежных насосов / *В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, В. Л. Реутов, В. В. Кошчев* // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 63–67.
4. **Birkby, I.** The effect of surface transformation on the wear behaviour of zirconia TZP ceramics / *I. Birkby, P. Harrison, R. Stevens* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 5, № 1. — P. 37–45.
5. **Novak, S.** Structural changes in ZrO₂ ceramics during sliding under various environments / *S. Novak, G. Drazic, M. Kalin* // Wear. — 2005. — Vol. 259, № 1–6. — P. 562–568.
6. **Tucci, A.** Microstructure and tribological properties of ZrO₂ ceramics / *A. Tucci, L. Esposito* // Wear. — 1994. — Vol. 172, № 2. — P. 111–119.
7. **Woydt, M.** Unlubricated sliding behaviour of various zirconia-based ceramics / *M. Woydt, J. Kadoori, K.-H. Habig, H. Hausner* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 7, № 3. — P. 135–145.
8. **Kuzin, V. V.** Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev* // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.
9. **Кузин, В. В.** Влияние режимов алмазного шлифования на трибологические характеристики керамики на основе оксида алюминия / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев* // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.
9. **Марков, М. А.** Трибологические экспресс-исследования износостойкой керамики на основе Al₂O₃ с волокнами SiC в паре трения со сталью / *М. А. Марков, Д. В. Снимщиков, А. В. Красиков* // Вопросы материаловедения. — 2016. — № 3 (87). — С. 97–103.
10. **Madhav Reddy, K.** Microstructure-mechanical-tribological property correlation of multistage spark plasma sintered tetragonal ZrO₂ / *K. Madhav Reddy, Amartya Mukhopadhyay, Bikramjit Basu* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 16. — P. 3363–3375.
11. **Venkata Manoj Kumar, B.** Effect of grain size on wear behavior in Y-TZP ceramics / *B. Venkata Manoj Kumar, Won-Sik Kim, Seong-Hyeon Hong, Hung-Tak Bae, Dae-Soon Lim* // Mater. Sci. Eng., A. — 2010. — Vol. 527, № 3. — P. 474–479.
12. **Hvizdoš, P.** Effect of heat treatment on wear damage mechanisms in 3Y-TZP ceramics / *Pavol Hvizdoš, Álvaro*

- Mestra, Marc Anglada* // Wear. — 2010. — Vol. 269, № 1/2. — P. 2–30.
13. **Zhang, Fei.** High-translucent yttria-stabilized zirconia ceramics are wear-resistant and antagonist-friendly / *Fei Zhang, Benedikt C. Spies, Jef Vleugels* [et al.] // Dental Materials. — 2019. — Vol. 35, № 12. — P. 1776–1790.
14. **Schiltz, Jessica.** Wear of structural oxide ceramics produced through additive manufacturing / *Jessica Schiltz, Andrew Rosenberger, Todd Render* [et al.] // Procedia Manufacturing. — 2019. — Vol. 34. — P. 780–788.
15. **Lu, Chen.** Microstructure and tribological properties of ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃-graphite composite ceramic fabricated by milling with graphite balls / *Chen Lu, Yunlong Ai, Weihua Chen* [et al.] // Tribology International. — 2019. — Vol. 140. — P. 105874.
16. **Harrer, Walter.** Failure analysis of a ceramic ball race bearing made of Y-TZP zirconia / *Walter Harrer, Marco Deluca, Roger Morrell* // Engineering Failure Analysis. — 2014. — Vol. 36. — P. 262–268.
17. **Rodríguez-Rojas, Fernando.** Effect of 1-D and 2-D carbon-based nano-reinforcements on the dry sliding-wear behaviour of 3Y-TZP ceramics / *Fernando Rodríguez-Rojas, Rafael Cano-Crespo, Oscar Borrero-López* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 6. — P. 3595–3602.
18. **Pereira, G. K. R.** The effect of grinding on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analyses / *G. K. R. Pereira, S. Fraga, A. F. Montagner* [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. — 2016. — Vol. 63. — P. 417–442.
19. **Buciumeanu, M.** The effect of surface treatment on the friction and wear behavior of dental Y-TZP ceramic against human enamel / *M. Buciumeanu, J. R. C. Queiroz, A. E. Martinelli* [et al.] // Tribology International. — 2017. — Vol. 116. — P. 192–198.
20. **Pereira, G. K. R.** Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic / *G. K. R. Pereira, M. Amaral, R. Simoneti* [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. — 2014. — Vol. 37. — P. 133–140.
21. **Scatimburgo Polli, Gabriela.** Fatigue behavior and surface characterization of a Y-TZP after laboratory grinding and regeneration firing / *Gabriela Scatimburgo Polli, Gabriel Rodrigues Hatanaka, Filipe de Oliveira Abi-Rached* [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. — 2018. — Vol. 88. — P. 305–312.
22. **Yan, Shuai.** Fabrication and tribological characterization of laser textured engineering ceramics: Si₃N₄, SiC and ZrO₂ / *Shuai Yan, Chibin Wei, Hongbo Zou* [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 10. — P. 13789–13805.
23. **Antonov, M.** The effect of temperature and sliding speed on friction and wear of Si₃N₄, Al₂O₃, and ZrO₂ balls tested against AlCrN PVD coating / *M. Antonov, H. Afshari, J. Baronins* [et al.] // Tribology International. — 2018. — Vol. 118. — P. 500–514.
24. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regime with surface condition of ceramic based on zirconium dioxide / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 625–630.

Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 60–65.

25. **Kuzin, V. V.** Level of Y-TZP ceramic specimen edge defects after diamond machining / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 415–417.

Кузин, В. В. Уровень дефектности кромок образцов Y-TZP-керамики после алмазного шлифования / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 63–65. ■

Получено 30.12.21

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
С. Ю. Фёдоров, 2022 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 **Tecna**.



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/>

УДК 504.7

«УГЛЕРОДНЫЙ СЛЕД» В МЕТАЛЛУРГИИ И ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ

Рассмотрены проблема выброса парниковых газов («углеродный след») в разных отраслях промышленности и усилия разных стран, в том числе России, направленные на сокращение выбросов CO_2 . Приведены источники образования углеродного следа и технологии, позволяющие сократить выбросы CO_2 в доменном и сталелитейном производстве России, а также технологии улавливания CO_2 , применяемые в некоторых других отраслях. Даны рекомендации по снижению углеродного следа в огнеупорном производстве.

Ключевые слова: «углеродный след», углеродный налог, «зеленые» источники энергии, снижение выбросов CO_2 , технологии улавливания CO_2 .

В XXI веке проблема выброса парниковых газов стала одной из ведущих тем для человечества. В природе могут начаться необратимые процессы, связанные с повышением глобальной температуры окружающей среды. В настоящее время человек пока еще может повлиять на процесс увеличения содержания парниковых газов в атмосфере и принять необходимые решения для торможения роста парникового эффекта [1].

В соответствии с Парижским соглашением более 190 стран взяли на себя обязательства по смягчению последствий выбросов CO_2 и приняли национальные программы. Ведущим регионом в вопросах снижения углеродсодержащих выбросов является Европейский союз (ЕС), который уже выполняет требования Парижского соглашения. Он имеет самые низкие выбросы парниковых газов на единицу ВВП из всех основных мировых экономик и входит в число регионов с низким средним уровнем выбросов парниковых газов на душу населения.

«Углеродный след» представляет собой совокупность всех выбросов парниковых газов, произведенных прямо и косвенно организацией, отдельным человеком или продуктом. В 2021 г. эксперты из семи ведущих научных организаций из США и Европы изучили и оценили

десятки существующих способов улавливания, переработки и использования CO_2 . В результате анализа были определены возможные объемы улавливания и приемлемая для организации производства себестоимость изъятый из атмосферы 1 т углекислого газа. По расчетам этих экспертов, человечество может ежегодно улавливать около 10 Гт CO_2 при себестоимости этого процесса на уровне 100 долл. / т уловленного CO_2 . Для сравнения: выбросы CO_2 ежегодно увеличиваются более чем на 1 % и в 2018 г. достигли рекордного уровня — 37 Гт CO_2 .

В мире наибольший углеродный след и выделения CO_2 образуются в энергетическом секторе (25 %), лесном секторе и сельском хозяйстве (24 %), в промышленности (21 %), автомобильном транспорте (14 %), в других видах транспор-



Рис. 1. Углеродный след планеты (источник: VK.Com, 15.02.2020: Винштейн, Илья. Углеродный след и сельское хозяйство / Илья Винштейн // Блог И. Винштейна)



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

та (9,6 %), в жилом секторе (6,4 %) (рис. 1). Среди стран Россия по наличию углеродного следа находится на пятом месте после Китая, США, ЕС, Индии (см. рис. 1). Все ведущие страны в настоящее время принимают меры по снижению выбросов CO₂:

– Китай климатической нейтральности планирует достичь только в 2060 г.;

– США пообещали сократить парниковые выбросы до 50 % к 2030 г. от уровня 2005 г., а к 2050 г. достигнуть климатической нейтральности;

– ЕС пытается решать свои проблемы, связанные с экополитикой, за счет других государств. Во всех странах Европы уже вводится или создаются условия для введения «зеленого» налога, который позволит компенсировать затраты разных европейских компаний, в том числе и металлургических, на разработку проектов безуглеродной металлургии;

– Индия к 2030 г. будет вырабатывать 450 ГВт мощности ВИЭ (возобновляемыми источниками энергии);

– Россия — единственная страна в мире, которая в настоящее время сократила выбросы CO₂ до 70 % от уровня 1990 г. Сегодня 45 % энергобаланса России составляют низкоэмиссионные источники энергии, в том числе и атомная генерация.

Выбросы парниковых газов в России сократились за 30 лет от 3,1 млрд т до 1,6 млрд т в год эквивалента CO₂. Кроме того, наша экосистема поглощает 2,5 млрд т, и Россия фактически давно достигла климатической нейтральности. Несмотря на эти достижения, пилотным регионом в стране по решению проблемы снижения выбросов CO₂ правительство РФ определило Сахалин, который уже к 2025 г. до-

стигнет климатической нейтральности местной экосистемы.

В настоящее время в России существует значительный углеродный след. Это связано с сочетанием сразу нескольких факторов:

– основным российским экспортным товаром являются газ, нефть и металлы, при добыче и производстве которых затрачивается много электрической и тепловой энергии;

– значительное количество энергии затрачивается для прокачивания нефти и газа по трубопроводам.

Доля металлургии в мировом масштабе выбросов парниковых газов оценивается в 7–9 %. В ЕС многие сталелитейные компании включились в освоение новых технологий, позволяющих без снижения объема производства сократить потребление и выбросы CO₂.

Все новые проекты в металлургии основаны на двух принципах — замещение углеродного сырья на водород или улавливание выбросов CO₂:

+ в ЕС крупные металлурги внедряют проекты по производству стали на основе водорода (SSAB, Voestalpine, Tata Steel, ArselorMittal и др.);

+ внедряется комбинированная технология с использованием природного газа и последующим улавливанием CO₂. Компания Thyssenkrupp (TKS) благодаря улавливанию и связыванию CO₂ сократит его выбросы к 2030 г. на 30 %. Специалисты считают, что расходы на улавливание 1 т выделяемого CO₂ снизятся до 40–57 долл. в течение ближайших нескольких лет;

+ разработка новых безуглеродных технологий производства стали. Ожидается, что к 2050 г. из-за освоения этих технологий будут значительно увеличены затраты европейских



Рис. 2. Размер углеродного налога в некоторых странах

металлургических компаний (на 50–100 %). По оценкам компании ArcelorMittal, ее затраты на достижение углеродно-нейтрального баланса к 2050 г. могут достичь 40 млрд евро.

В Европе и мире уже внедряется углеродный налог, который в разных странах значительно различается. Сегодня за выброс 1 т CO₂ в мире в среднем придется заплатить квоту в размере 54 долл. США. В 2019 г. средняя ставка за выброс углерода в Европе составляла 25 евро за 1 т, а сейчас во многих странах превышает 40 евро (рис. 2).

Начиная с 2023 г. ЕС введет специальный углеродный налог для зарубежных компаний, поставляющих продукцию на его рынок. В первую очередь он коснется экспортеров нефти, газа, продукции нефтехимии, металлургии, удобрений, а также цемента. При производстве этих продуктов выделяется значительное количество парниковых газов. Следует отметить, что в Европе в настоящее время идут ожесточенные дебаты между европейскими чиновниками из Брюсселя и представителями энергетических и металлургических компаний, которые требуют изменений в вопросах и условиях введения углеродного налога. По мнению руководителей ЕС, основная тяжесть нового «экологического бремени» при поставке на рынок стального импорта в Европу должна лечь на основных поставщиков металлопродукции (рис. 3): Россию и страны СНГ (38 %), Китай (8 %) и Турцию (8 %). От возможных штрафов могут серьезно пострадать крупные металлургические предприятия России (НЛМК, Северсталь, ММК и др.). Подсчитано, что производители стального проката из-за введения углеродного налога могут потерять до 40 % прибыли, производители целлюлозы до 60 %, а экспортеры сырой нефти до 20 %. Государство будет вынуждено идти навстречу олигархам и снижать для них налоговую нагрузку, что значительно снизит отчисления в бюджет от НДС и экспорта.

По итогам 2019 г. объем экспорта углеродоемких товаров России в ЕС составляет около 13 %, или 57 млрд долл. Экспорт из Китая составляет 41 млрд долл., из США 32 млрд долл. [2]. Исходя из объема импорта 2020 г., налог затронет российские поставки в ЕС на сумму почти 7 млрд евро, а в натуральном выражении 16,3 млн т. Для России налог будет фактически равнозначен дополнительной адвалорной пошлине в 16 % от стоимости товаров (1,1 млрд евро от 7 млрд евро).

Больше всего предстоит заплатить за ввоз из России стали (655 млн евро) и азотных удобрений (398 млн евро). Из-за углеродного налога возникает недобросовестность конкуренции, которая состоит в том, что ЕС и США навязывают всем остальным странам выгодные только для себя условия без учета особенностей других

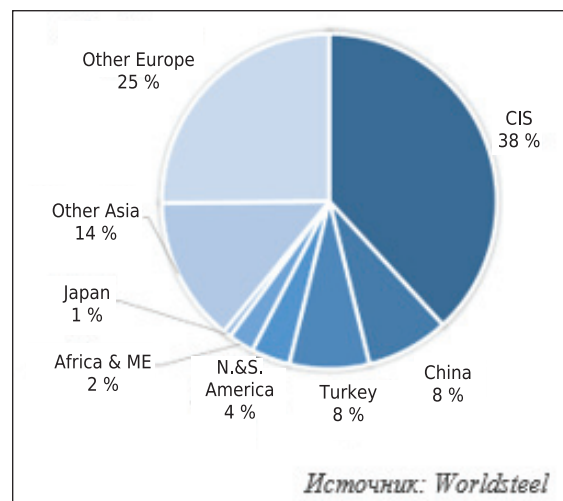


Рис. 3. Импорт металлопродукции в Европу [1]

стран [3]. Например, в Дании учитывается фактор близости к морю, и на его берегах в стране строятся ветровые электростанции. У тропической Бразилии много тростника, из которого страна делает биомассу для использования в качестве топлива автомашин. В этой стране транспорт использует топливо, состоящее на смеси бензина (20 %) и биоэтанола (80 %). Поэтому для учета интересов Бразилии мировые автоконцерны создали специальные автомобили, учитывающие ее специфику. В России имеются большие запасы природного газа, который экономически и экологически является более выгодным топливом для применения. Для нашей страны более перспективно развитие газомоторного топлива, а затем «бирюзового водорода».

Но Европа дает зеленый свет только тем, кто строит ветряные, солнечные и малые гидроэлектростанции. Выгода ЕС заключается в том, что он производит оборудование для этих станций и своим экологическим налогом мотивирует другие страны покупать у него это недешевое оборудование. Формат торговли подгоняется под тот формат, который выгоден Европе. Поэтому в Европе умышленно игнорируются преимущества атомной энергетики с отсутствием выбросов CO₂, лидерами в которой являются Россия и Китай.

Кроме того, в США и Европе существует протекционизм и государство субсидирует производство электромобилей, облагая обычные автомобили на бензине повышенным налогом [4]. Обычный автомобиль за срок своей жизни выбрасывает примерно 20–25 т CO₂. Нейтрализовать этот объем CO₂ можно с помощью фильтров-катализаторов стоимостью 6 тыс. долл. В настоящее время это значительно дешевле, чем приобретение электромобиля. Кроме того, человечеству проще перевести угольные станции в развивающихся странах на газ, и это позволит

сэкономить больше CO₂, чем выбросы всего мирового транспортного потока.

Энергетика ВИЭ (возобновляемые источники энергии) до сих пор не может существовать без субсидий и безграничного финансирования. На саммите по зеленой энергетике в апреле 2021 г. США пытались заставить РФ стать мировым лидером по закрытию угольных ТЭЦ. Однако России это невыгодно, так как значительная часть Сибири (Красноярск, Иркутск и др.) не имеет газоснабжения и использует угольные ТЭЦ, перевод которых на газ требует огромных затрат.

Предполагаемое внедрение «карбоновой удавки» начнет давить на нашу сырьевую экспортно-ориентированную экономику уже через два года. Возможны три варианта снижения этого давления:

1 — на переходный период можно использовать механизм взаимного погашения квот на выбросы CO₂, которые «на бумаге» делают продукцию климатически нейтральной;

2 — начать программу комплексной реиндустриализации российской экономики и внедрения «зеленых» источников энергии при производстве продукции для ее диверсификации и снижения зависимости от экспорта углеводородного сырья;

3 — путем переговоров с Европой добиваться при определении налоговой службой учета положительного для РФ «лесного фактора». Тогда при превышении объема выбросов отечественные производители смогут их компенсировать за счет высадки новых и восстановления выгоревших лесов. Для нашей многострадальной тайги это стало бы большим благом [5].

Европа заинтересована в энергоносителях из России и поэтому в своих действиях, вероятно, не станет переходить ту черту, которая делает рынок убыточным для российских компаний.

Новая экологическая пошлина может быть применена как для государств, так и для отдельных металлургических компаний. При этом с точки зрения правильности подхода и здравого смысла более справедливым является второй принцип — применение индивидуальных пошлин для каждой компании. Так как при применении «странового» налогообложения все производители региона будут попадать под действие нового «эконалога» и при отсутствии поддержки со стороны своего государства у металлургических компаний и холдингов не будет стимулов к развитию безуглеродных технологий. Независимо от вкладываемых компанией средств в снижение собственного углеродного следа налоговое бремя будет для всех компаний данного региона одинаковым. При использовании индивидуального налогообложения у каждой металлургической компании будет стимул

к усилению своей активности, направленной на сокращение нагрузки на окружающую среду, в надежде на последующее справедливое изменение ставки «эконалога».

Ведущие мировые производители стали (ArcelorMittal, Blue Scope, Voestalpine AG и др.) совместно с крупными автопроизводителями (Daimler, BMW и др.) в конце 2020 г. объявили о запуске первого в мире международного многостороннего стандарта ResponsibleSteel™ для сталеплавильных и металлургических предприятий. Новый стандарт включает 12 принципов: корпоративное лидерство; природоохранные, социальные и управленческие методы; охрана труда и техника безопасности; права рабочих; права человека; взаимодействие с заинтересованными сторонами и коммуникации; местные сообщества; изменение климата и выбросы парниковых газов; шум, выбросы, сточные воды и отходы; управление водными ресурсами; биоразнообразие; вывод из эксплуатации и закрытие.

Некоторые крупные металлургические холдинги (ArcelorMittal, Salzgitter) уже в этом году планируют сертифицировать часть своей конечной продукции как «lower emissions steel» или «certified green steel». В случае успешной реализации новых стандартов сертификации «зеленой стали» российские компании также смогут индивидуально получать соответствующие сертификаты от независимых аудиторов.

УГЛЕРОДНЫЙ СЛЕД В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РОССИИ

Сталь в большинстве стран мира и в России производится по двум основным технологическим цепочкам:

1. Производство стали, основанное на процессе восстановления железорудного сырья в доменной печи (BF) с последующим выжиганием углерода из чугуна в кислородно-конвертерном процессе (BOF).

2. Переплавка в электродуговой печи (EAF) с использованием металлолома либо железа прямого восстановления (DRI).

Наибольшая часть выбросов углерода наблюдается в процессе восстановления железа. При этом происходит химическая реакция между оксидом углерода, углеродом и оксидами железа и в конечном итоге практически весь входящий в технологическую цепочку углерод переводится в CO₂. Более высокое потребление природных ресурсов и более высокие выбросы при производстве стали приходятся на первый вариант производства стали.

Исходя из этого, созданы два основных метода снижения выбросов углерода при производстве стали: увеличение доли электро-

металлургии или снижение углеродоемкости цепочки BF–BOF. В металлургии наибольшие выбросы CO₂ происходят в доменном процессе получения чугуна (рис. 4), при котором выделяется 2,3 т CO₂ / т стали, в конвертерном производстве в зависимости от технологии выделяется 0,9–1,1 т CO₂ / т стали. Наименьшие выделения CO₂ происходят при выплавке стали в электродуговых печах (0,1–0,4 т CO₂ / т стали).

Углеродный след в доменном производстве

В доменном процессе существует несколько улучшенных технологий, при применении которых вместо 2,3 т CO₂ выделяется 1,9 т CO₂ / т стали. В России существующие в настоящее время доменные печи большинства российских металлургических компаний могут бесперебойно работать до проведения затратных капитальных ремонтов в течение 10–15 лет. Поэтому сейчас производить реконструкцию многих из этих печей пока не эффективно.

В мировой практике и в России существуют следующие технологии снижения выбросов CO₂ в доменном производстве:

1. Вдувание коксового и доменного газов. Это позволяет снизить удельный расхода кокса. Коксовый газ является более технологичным, так как содержание в нем CO₂ составляет около 3 %. Высокое содержание водорода (до 60 %) в этом газе позволяет резко снизить углеродный след. Компания ArcelorMittal вдувает коксовый газ на своем комбинате в Испании. В будущем можно использовать водород, полученный по «зеленым» технологиям. По разным оценкам, вдувание 100 м³ коксового газа на 1 т чугуна позволит снизить потребление углерода кокса на 30–35 кг/т чугуна.

2. Улучшение качества железорудной шихты. Улучшение качества железорудной шихты снижает удельное потребление кокса.

3. Улучшение качества кокса. Улучшение показателей зольности, а также холодной и горячей прочности кокса сокращает его потребление.

4. Перенос функции обессеривания чугуна за пределы доменной печи. Для снижения содержания серы в чугуне увеличивают расход кокса, который обеспечивает удаление 75–90 % общего поступления серы в доменную печь. Зарубежные металлургии выносят процесс обессеривания за пределы доменной печи и устанавливают внешние агрегаты десульфурации с использованием разных обессеривающих агентов.

5. Использование тепловой и химической энергии отходящих технологических газов.

Применение перечисленных технологий позволит сократить удельные выбросы углерода в доменном производстве на 16 %, или на 84 кг / т стали [1].



Рис. 4. Выбросы CO₂ на отдельных передлах металлургии (указаны в т CO₂ / т стали)

Для производства стали приемлемого качества необходимо использование более чистого исходного сырья — прямовосстановленного железа (DRI). Это способствует созданию альтернативной металлургии и имеет следующие преимущества:

- отсутствие необходимости в производстве доменного кокса;
- более низкие капитальные затраты на строительство установок по производству DRI;
- возможность создания более мобильных в части операционных затрат связок «модуль DRI – ДСП-печь».

В настоящее время мировое лидерство по производству DRI удерживают Индия, Россия, Иран, Мексика и Саудовская Аравия. Объем годового производства DRI в 2019 г. в мире вырос на 7 % относительно 2018 г. и составил 108 млн т. В России в 2019 г. было произведено 52 млн т окисленных железорудных окатышей. Для получения качественного DRI требуется качественное железорудное сырье. Проведенные промышленные испытания технологии использования DRI в доменных печах показывают, что при использовании 100 кг горячебрикетированного железа в доменной печи расход углерода в виде кокса снижается на 34 кг/т чугуна, а производительность доменной печи при этом увеличивается на 6 %. Крупнейшими производствами окатышей в России и СНГ являются:

– Лебединский ГОК (Белгородская обл.) — единственный в России и СНГ производитель ГБЖ. Поставляет окатыши для ОЭМК;

– Качканарский ГОК (Свердловская обл.) — поставщик окатышей для ЕВРАЗ;

– Костомукшский ГОК (Карелия) — поставщик окатышей для Северстали;

– Михайловский ГОК (Курская обл.) — поставщик окатышей для компании «Металлоинвест».

Российские ГОКи поставляют окатыши как на внутренний рынок, так и на экспорт (15–35 % продукции в Китай, Турцию и в другие страны).

НЛМК в июле 2021 г. начал строительство нового горно-металлургического производства в Белгородской обл. на базе Стойленского (Старооскольского) горно-обогатительного комбината. Новый завод станет крупнейшим в мире по производству железорудного сырья и начнет ежегодно выпускать до 3 млн т горячебрикетированного железа (ГБЖ). Завод будет введен в строй в 2027 г. Кроме того, аналогичный завод в Курской обл. мощностью 2 млн т построит компания «Металлоинвест». Выпуск окатышей на новых заводах будет экологически чистым, поскольку в процессе производства ГБЖ в атмосферу выбрасывается лишь водяной пар, применяемый для охлаждения брикетов.

В настоящее время в отечественной металлургии принимаются меры по снижению выбросов CO₂. ММК по проекту люксембургской компании Paul Wurth в 2024 г. запустит в работу доменную печь № 11. Это позволит к 2025 г. сократить выбросы в атмосферу на 26,3 тыс. т в год. В 2022 г. на ММК планируют также запустить совместно с китайской компанией Sinosteel Equipment & Engineering Co. Ltd новую коксовую батарею № 12 мощностью 2,5 млн т сухого кокса в год. Новый комплекс позволит вывести из работы пять устаревших коксовых батарей и сократить выбросы в атмосферу пыли на 21 %, формальдегида в 9 раз, бенз(а)пирена в 12 раз.

Углеродный след при переплавке стали в электродуговых печах

Данный способ производства стали по сравнению с другими способами отличается наименьшими выбросами CO₂ в атмосферу. Электрометаллургия, несмотря на преимущество по сравнению с непрерывно действующим доменным и коксохимическим производствами, также имеет ограничивающие факторы:

1. Требуются большие капитальные вложения в перевооружение действующей производственной цепочки.

2. Недостаток в России количества металлолома требуемого качества по содержанию

примесных элементов (Cu, Ni, As, Pb, Sn, Sb и др.).

В новых металлургических проектах Россия учитывает необходимость снижения выбросов CO₂. В г. Выкса (Нижегородская обл.) в 2025 г. заработает новый электрометаллургический комплекс «Эколант» мощностью 1,8 млн т стали. Здесь будет применена технология DRI для производства металлизированных окатышей; не будет коксохимических, доменных, конвертных процессов и предусматривается уменьшение давления производства на экологию. Выбросы парниковых газов в атмосферу будут снижены в 3 раза. Данный метод будет экономить производителю затрачиваемую энергию и позволит сэкономить до 140 кВт·ч/т. Все выделенные газы за счет тепла отходящих газов будут генерироваться в энергию и позволят дополнительно получать ее в объеме 24 МВт.

Несмотря на существующие неопределенности в области будущего углеродного налога в РФ все лидеры металлургического рынка активно работают в направлении снижения углеродного следа.

НЛМК. Удельные выбросы НЛМК в 2020 г. составили 1,91 т CO₂ / т стали, а при производстве чугуна этот показатель составил 1,39 т CO₂-эквивалента. Эти значения соответствуют уровню наилучших технологий России, но на 5 % хуже, чем в ведущих металлургических компаниях ЕС. НЛМК планирует сократить это отставание до 3 %.

ММК. В 2020 г. удельная углеродоемкость жидкой стали составила 2,18 т CO₂-эквивалента/т стали. План по снижению показателей к 2025 г. — до 1,8 т CO₂-эквивалента/т. ММК планирует достичь снижения валовых выбросов загрязняющих веществ в 3 раза по сравнению с 2020 г.

Северсталь. В 2019 г. удельные выбросы парниковых газов Северстали составили 2,08 т CO₂-эквивалента / т жидкой стали, К 2023 г. предприятие намерено уменьшить интенсивность выбросов парниковых газов на 3 % по сравнению с 2020 г.

ЕВРАЗ. Еще в 2018 г. ЕВРАЗ запустил самую чистую доменную печь в Европе на НТМК. В этой печи система аспирации с помощью 5900 фильтров очищает отходящие при выплавке чугуна газы. В 2020 г. предприятию удалось снизить удельные выбросы до 1,97 т CO₂-эквивалента / т сырой стали. В ближайшие 10 лет предприятие планирует снизить этот показатель на 20 %.

Металлоинвест. Предприятие применяет в производстве технологию прямого восстановления железа и выплавки стали в электропечах. До 2036 г. планируется сократить прямые выбросы парниковых газов на 15 % относительно уровня 2019 г. К 2050 г. Металлоинвест рассчитывает достичь углеродной нейтральности.

Мечел. В 2020 г. модернизированы доменная печь и конвертер, что позволило более чем на 30 % сократить выбросы парниковых газов.

Углеродный след в огнеупорной отрасли

Огнеупорная отрасль, как и металлургия, значительно влияет на экологию и состояние окружающей среды. Процесс производства огнеупоров приводит к выбросу органических твердых частиц и вредных газов, таких как SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , фториды и летучие органические вещества. Процессы дробления, измельчения, кальцинирования и сушки приводят к выбросу твердых частиц, в то время как газы и органика выделяются в процессе обжига сырья и изделий или операций с синтетической связкой. При производстве огнеупорных материалов углеродный след обнаруживается в следующих случаях:

Выделения CO_2 из огнеупорного сырья.

При обжиге природных углеродсодержащих материалов (сырой магнезит, доломит, известняк и др.) происходит дополнительное выделение CO_2 из сырья. При обжиге магнезита во вращающихся печах на комбинате «Магнезит» в продуктах сгорания образуется 14–18 % CO_2 .

В соответствии с национальным докладом РФ о кадастре антропогенных выбросов CO_2 при производстве спеченного магнезита из природного сырья выбросы CO_2 оценивались в соответствии с методикой уровня 2 МГЭИК (IPCC, 2006 г.). В процессе обжига магнезита CO_2 из исходного сырья выделяется полностью в атмосферу. При расчетах выделений CO_2 используется коэффициент выбросов МГЭИК (международная группа экспертов по изменению климата), основанный на соотношении молекулярных весов магнезита и CO_2 и равный 0,522 т CO_2 /т использованного природного магнезита. При оценке выбросов CO_2 при обжиге известняков и доломитов использовали по умолчанию коэффициенты эмиссии, равные 0,440 т CO_2 /т известняка и 0,477 т CO_2 /т доломита (IPCC, 2006 г.), рассчитанные на основании стехиометрических уравнений для химически чистых известняков и доломитов [6].

Для сравнения: если при производстве спеченного периклаза во вращающихся печах выделяется до 18 % CO_2 , то при производстве плавленного периклаза в дуговых печах образуется всего 0,15 % CO_2 . Поэтому при производстве плавленных материалов (периклаз, шпинель, корунд и др.) углеродный след значительно меньше.

Выделения CO_2 из топлива, применяемого для обжига сырья и готовых изделий. В качестве топлива в огнеупорной отрасли России в основном применяется природный газ, в качестве резервного топлива — мазут. При обжиге любых видов огнеупорного сырья во вращающихся или шахтных печах при сгорании используемого топлива образуется CO_2 . В процессе

обжига разных видов огнеупорных изделий из применяемого топлива также выделяется значительное количество CO_2 , которое зависит от вида огнеупора, типа используемых печей и длительности обжига. Удельный расход топлива находится в пределах 0,1–0,2 т/т годных изделий. Повышенные количества CO_2 выделяются в процессе обжига изделий (муллитокорундовых, корундовых, периклазовых и др.) в высокотемпературных щелевых туннельных печах. Это связано с повышенным расходом топлива из-за длительного обжига.

Выделения CO_2 непосредственно из состава огнеупоров, в которые входят графит или углеродсодержащие добавки. Основным источником выделения CO_2 в этих огнеупорах является природный графит или углерод, получаемый из органических связующих, используемых в составе шихты. Выделения CO_2 данного типа в основном происходят непосредственно при эксплуатации огнеупоров. Огнеупорные изделия с добавками чистого высококачественного графита широко применяют при кладке современной футеровки металлургических агрегатов (конвертеры, электропечи, сталеразливочные ковши и др.) и имеют большие перспективы использования.

В мире добывается около 650 тыс. т в год природного графита, доля применяемого в огнеупорах наиболее дорогостоящего чешуйчатого графита составляет 59 %; добываемый аморфный графит (41 % добычи) применяется в основном в литейной промышленности. Таким образом, огнеупорное производство является основным потребителем графита и занимает 29 % рынка, литейная промышленность и производство тиглей 22 %, производство литий-ионных батарей 19 %, специальные отрасли применения, в том числе атомная и др., 12 %, производство смазок и покрытий 11 %, другие отрасли 7 % [6]. Размер углеродного следа зависит непосредственно от вида применяемых огнеупоров:

– **шамотнографитовые огнеупоры.** К этому классу огнеупоров относится производство тиглей, которые применяются при плавке цветных и черных металлов и сплавов. В основном эти изделия в РФ производит Лужский абразивный завод. Изделия состоят из 35 % чешуйчатого графита, 35–45 % огнеупорной глины и 10–30 % шамота. Из смеси этого состава изготавливают тигли и другие изделия, которые затем в закрытых муфелях обжигают при 800–1000 °С. Выбросы CO_2 происходят как в процессе обжига, так и при эксплуатации изделий при получении стали и сплавов;

– **изделия и массы для футеровки выпускных желобов доменных и сталеплавильных печей.** Эти массы содержат графит и пек, в также SiC (20–30 %), который в процессе эксплуатации этих масс также выделяет CO_2 .

Производство таких масс успешно организовало АО «Динур», и это позволило значительно улучшить экологию в доменном производстве РФ;

– **изделия для кладки лещади доменных печей.** Для кладки лещади доменной печи, а также электролизных ванн при производстве металлического магния и алюминия используют угольные и графитированные блоки, содержащие не менее 92 % С. Блоки в зависимости от вместимости печи имеют разные габариты (400×400×2000 мм и др.) и в процессе эксплуатации являются значительным источником выделений CO₂. Рабочую футеровку доменной лещади выкладывают из углеродных блоков, плотно укладывают их друг к другу для устранения проникновения жидкого чугуна. Износ углеродсодержащей футеровки доменной печи происходит вследствие окисления входящими в состав шлака расплавленными оксидами железа и марганца, а также водяным паром и диоксидом углерода, образующимися при сжигании кокса или поступающего в печь природного газа. Средний срок службы лещади доменной печи, футерованной углеродистыми огнеупорами, составляет 7–8 лет. Углеродсодержащие блоки в основном производят предприятия электродной промышленности;

– **углеродсодержащие изделия ответственного назначения для непрерывной разливки стали.** К этому классу огнеупоров относятся огнеупоры шибера узла (корундографитовые плиты для шибера затворов, ковшевые стаканы и стаканы-коллекторы) и изделия для МНЛЗ (стопоры-моноблоки, трубы для защиты от окисления и погружаемые стаканы). Плиты содержат 6–8 % углерода, входящего в состав шихты или синтетической связки. Огнеупоры для МНЛЗ в зависимости от зоны применения содержат более высокое количество углерода. Например, трубы для защиты струи металла от окисления содержат до 30 % углерода, стопоры-моноблоки и погружаемые стаканы 15–20 %. Весь углерод в этих изделиях является источником выделения CO₂. Для защиты углерода от выгорания в состав огнеупоров для МНЛЗ вводят разные добавки антиокислителей и контактную поверхность изделий покрывают слоем защитной глазури;

– **периклазоуглеродистые (ПУ) изделия для футеровки конвертеров, электропечей и сталеразливочных ковшей.** В этих видах углеродсодержащих огнеупорных материалов содержание углерода составляет 8–20 %. Функция углерода заключается в уплотнении пористой структуры, улучшении стойкости к действию шлака и металла за счет отсутствия смачивания. Кроме того, эти огнеупоры за счет высокой теплопроводности и низкого теплового расширения имеют повышенную стойкость к тепловому удару. Однако из-за

включения углерода в состав огнеупорных изделий они имеют пониженную механическую прочность и подвержены окислению углерода при высоких температурах. Последний фактор считается основным источником углеродного следа, создаваемого этим эффективным классом огнеупоров.

Высокая стойкость ПУ-изделий обусловлена их механизмом износа, основанным на образовании плотного слоя MgO на рабочей поверхности MgO–С-огнеупора (периклазоуглеродистого). Происходит реакция восстановления плавного MgO углеродом, входящим в состав органической связки, или углеродом из шихты. Оксид магния восстанавливается до Mg²⁺, который затем окисляется кислородом из расплавленной стали до MgO, в результате чего получается практически чистый MgO, который не взаимодействует с жидким металлом. Благодаря этому ограничивается проникновение шлака и металла внутрь огнеупоров и повышается его коррозионная стойкость.

Углерод в составе огнеупора обычно обладает пониженной стойкостью к окислению и может окисляться с образованием CO и CO₂, что приводит к возникновению пористой структуры, и снижает прочность и коррозионную стойкость. Выделяющийся CO₂ удаляется в атмосферу, образуя углеродный след. Снижение степени окисления углерода можно обеспечить введением в состав огнеупора разных антиоксидантов (порошки Al, Si, B и др.), которые вступают в реакцию с кислородом в составе стали. Антиоксиданты начинают окисляться и способствуют защите углерода с сохранением структуры и свойств огнеупора.

Несмотря на высокую эффективность ПУ-огнеупоров образование газов CO и CO₂ и их выделение в процессе эксплуатации в настоящее время становится проблемой для окружающей среды. По этой причине многие производители этого класса огнеупоров работают над уменьшением общего количества углерода в ПУ-изделиях без ущерба стойкости и ухудшения конечных характеристик и эксплуатационных свойств.

Подсчитано, что в мировой сталелитейной промышленности только процесс окисления углерода из состава огнеупорных изделий и масс ежегодно приводит к образованию более 2 млрд т CO₂.

В Китае недавно создан новый безуглеродный экологически чистый магниевый огнеупор на высокотемпературном композитном керамическом связующем. За счет армирования углеродными нанотрубками ПУ-огнеупоров китайские ученые из государственной главной лаборатории огнеупоров и металлургии Уханьского университета науки и технологии добились не только снижения выделений CO₂ из изделий,

но и значительного повышения термостойкости ПУ-огнеупоров [7].

Один из лидеров огнеупорного рынка компании *Krosaki Harima* (Япония) разработала новый огнеупорный материал марки *Fanon*, предназначенный для футеровки сталеплавильных агрегатов. Новый огнеупор имеет повышенную стойкость к воздействию высоких температур, его стойкость в 1,5–2 раза больше, чем у традиционных ПУ-материалов. Причем теплопроводность этого материала на 50–80 % меньше, чем у серийных ПУ-изделий. *Fanon* содержит углерод с особой наноструктурой, что позволяет не только значительно снизить общее содержание углерода в шихте, но и получить более высокие служебные показатели. Несмотря на то, что стоимость разработанного нового материала в настоящее время на 40–50 % выше стоимости традиционных изделий, компания *Krosaki Harima* активно продвигает эту продукцию на огнеупорном рынке Японии.

Компания «Сен-Гобен», которая является мировым лидером в производстве алюмосиликатных огнеупоров, активно участвует в защите климата. Компания поставила перед собой цель — достичь углеродной нейтральности к 2050 г. и снизить выбросы CO_2 к 2030 г. Для достижения этой цели компания учредила свой Карбоновый фонд, главной задачей которого является сокращение непромышленных выбросов. К этой работе привлечены все сотрудники, разработаны условия их мотивации. В настоящее время компания уже платит 50 евро сотрудникам, которые обеспечивают снижение выбросов CO_2 . Фонд конвертирует часть снижения выбросов CO_2 в деньги и направляет их на финансирование проектов по сокращению углеродного следа. Эти проекты предлагаются и выбираются самими сотрудниками и касаются улучшения их рабочей среды. На создание Карбонового фонда до 2030 г. компания будет ежегодно выделять около 100 млн евро на целевые инвестиции и научные исследования, направленные на сокращение выбросов CO_2 на ее предприятиях.

Компания *Refratechnic* (Германия) является одним из лидеров в производстве огнеупоров для вращающихся печей для получения цемента. Вместо собственной электроэнергии, производимой из угольных ТЭЦ, для производства своих огнеупоров компания покупает электричество из Норвегии. Эта энергия производится исключительно экологически безопасным способом и относится к экологически чистой электроэнергии. В Норвегии «зеленая» электроэнергия производится местными заводами, на которых сертифицированные TÜV гидроэлектростанции вырабатывают возобновляемую энергию. Таким способом компания финансово поддерживает «зеленую» энергетику, что свиде-

тельствует о внимании к защите окружающего мира и человека.

Огнеупорные предприятия России в последние годы значительно улучшили работу в области экологии и снижения выбросов пыли и газообразных веществ.

На комбинате «Магнезит» уже практически отсутствуют нарушения по превышению ПДК выбросов пыли и газа. Несмотря на это Группа «Магнезит» планирует сократить выбросы еще на 20% в течение 5 лет и осуществляет замену электрофильтров на более современные и эффективные рукавные фильтры, позволяющие улавливать до 99,9 % выбросов.

При строительстве новых комплексов из котлованов извлекается более 1 млн т плодородного грунта, который начали распределять по поверхности отвалов ранее разработанных карьеров. В результате посадки травы, кустарников и деревьев (170 тыс. саженцев сосны, березы, ели, боярышника и облепихи) пейзаж в Саткинском районе Челябинской обл. преобразился. Группа «Магнезит» расходует на природоохранные мероприятия более 20 % всего объема инвестиций. Начиная с октября 2021 г. планируется рекультивировать отвалы с накопленными отходами породы и шламов и в течение 5–7 лет освободившиеся участки засадить лесом. Комбинат в рамках подписанного с властями Челябинской обл. соглашения намерен в течение пяти лет направить на экологию порядка 2 млрд руб. В рамках программы мероприятий планируется перевооружение туннельных печей, что в перспективе снизит на 20 % потребление газа и объем выбросов в атмосферу.

Боровичский комбинат огнеупоров в настоящее время выбрасывает более 3 тыс. т загрязняющих веществ. Для решения этой проблемы разработаны мероприятия по охране окружающей среды, в которые комбинат только на площадке ЦМП выделил в 2020 г. более 30 млн руб. Благодаря этим мерам прогнозируется снижение пыле- и газовыделений на 10 %.

В России в соответствии с Федеральным законом ФЗ 02.07.2021 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов» с января 2023 г. вводится отчетность предприятий, использующих или поставляющих продукцию с углеродным следом. Эти предприятия будут ежегодно предоставлять информацию о выбросах CO_2 на 1 т произведенной продукции.

Кроме того, правительство прорабатывает вопрос о введении в Налоговый кодекс РФ нового углеродного налога на организации, которые производят сами или ввозят в Россию импортные материалы и промышленную продукцию с наличием углерода. Поступления от этого углеродного налога будут направлены на решение экологических проблем. Это позволит уравнять цены на продукцию из Европы и из других

стран, в которых используются более дешевые технологии и выбросы парниковых газов регулируются меньше. Такая мера может коснуться китайских поставщиков ПУ-изделий (более 200 тыс. т) в РФ, в том числе отечественных предприятий, имеющих свои мощности по производству ПУ-огнеупоров в Китае.

В огнеупорной отрасли основным критерием снижения углеродного следа может стать внедрение технологий улавливания CO_2 в процессе обжига углеродного сырья (магнезита, доломита и др.). Улавливание выделений CO_2 из состава огнеупоров является задачей потребителей этой продукции. Имеется несколько современных технологий улавливания CO_2 , применяемых в других отраслях:

- технология кальциево-карбонатного цикла (ККЦ), использующая в качестве сорбента для поглощения CO_2 оксид кальция, получаемый из дешевых известняков и доломитов. Технология применяется на угольных электростанциях с высокими выбросами CO_2 ;

- использование для улавливания CO_2 металлоорганических каркасных структур с большой внутренней поверхностью;

- использование специальных пленочных мембран, отфильтровывающих CO_2 ;

- применение отдельных видов морских водорослей, помещенных в специальные резервуары и способных поглощать CO_2 в процессе фотосинтеза. В этом процессе получается также биомасса, пригодная для топлива;

- методы адсорбционно-ректификационной очистки, каталитические методы очистки газовых выбросов (пиролизитный, озонокаталитический, жидкостно-контактный и радикально-каталитический), основанные на использовании промышленных каталитических нейтрализаторов.

К сожалению, большинство существующих технологий улавливания, хранения и утилизации CO_2 в их нынешнем виде слишком капиталоемкие и обременительные для огнеупорной отрасли. Высокая стоимость промышленных установок для удаления CO_2 и отсутствие универсальной инфраструктуры в настоящее время сдерживают их применение на огнеупорных предприятиях. Для снижения углеродного следа огнеупорным предприятиям рекомендуется следующее.

- увеличить производство неформованных материалов;

- снизить содержание графита в углеродсодержащих изделиях без потери эксплуатационных свойств;

- заменить органические связки на синтетические;

- применять альтернативные безуглеродные технологии с заменой периклазоуглеродистых изделий на массы и изделия на основе табулярного глинозема.

Следует отметить, что в настоящее время нет согласия между учеными большинства стран по вопросу влияния углеродного следа на формирование парникового эффекта. Существует мнение, что основная причина этого явления — извержение крупных вулканов, в котором выделяется значительно больше CO_2 , чем его образуется в процессе всей деятельности человечества. Аналогичная ситуация имела место около 20 лет назад при появлении «озоновой дыры» над Австралией. Из-за этого явления по инициативе некоторых ведущих химических компаний США было остановлено производство фреонов, признанных причиной разрушения озонового слоя. Российское производство холодильного оборудования для выполнения принятых мировым сообществом обязательств было отброшено на десятки лет назад и имело большие финансовые потери. Сегодня в мире отсутствует согласие специалистов в области отнесения атомной энергии к источникам с низким углеродным следом, который в 25 раз меньше выбросов угольных ТЭЦ. Основная причина этого — лидерство российской корпорации «Росатом» в данной отрасли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проблема углеродного следа кроме важных для человечества процессов снижения выбросов CO_2 имеет разные политические и идеологические аспекты, направленные на усиление давления и введение санкций на экономику России и ее ведущих предприятий. Независимо от текущей ситуации государству и его предприятиям необходимо учитывать возможные варианты развития борьбы с парниковыми газами.

2. Предполагаемое введение углеродного налога затронет прежде всего российских производителей и экспортеров металлопроката.

3. Огнеупорная отрасль имеет ограниченный экспорт углеродсодержащих изделий и масс и не будет подвергаться внешнему давлению со стороны других стран по углеродному налогу. Возможны дополнительные требования от внутренних потребителей огнеупоров.

4. В огнеупорной отрасли снижение выделений CO_2 и его утилизация требует значительных инвестиций и вызовет удорожание огнеупорной продукции.

5. Основные меры по снижению углеродного следа будут связаны с улавливанием CO_2 при обжиге магнезита, доломита и других видов сырья, а также в процессе сгорания топлива при обжиге готовых изделий.

Библиографический список

1. **Сергей Неделин.** Углеродный налог — ближайшая перспектива. http://www.metalsmining.ru/ru/page/art1_carbonprint.html.

2. **Дарья Белова.** <https://rueconomics.ru/521396-uglerodnyi-nalog-es-ne-risknet-pereseikat-opasnuyu-chertu-i-pugat-eksporterov-iz-rossii>.

3. **Андрей Конопляник.** Борьба за сохранение климата превращается в инструмент конкурентной борьбы / А. Конопляник // Газета «Ведомости» 03.06.21.

4. **Сергей Маржеский.** <https://topcor.ru/19896-kak-razorvat-karbonovuju-udavku-na-rossijskoj-jekonomike.html>.

5. https://zinref.ru/000_uchebniki/04600_raznie_7/756_RF_nac_doklad_kadastre_2017_chast_1/009.htm.

6. **Кононов, В. А.** Графит: рынок, добыча, свойства, применение / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. — 2021. — № 3. — С. 3–10.

7. **Поморцев, С. А.** Разработка технологии модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей : дис. ...канд. техн. наук / Сергей Анатольевич Поморцев. — Екатеринбург, 2017.

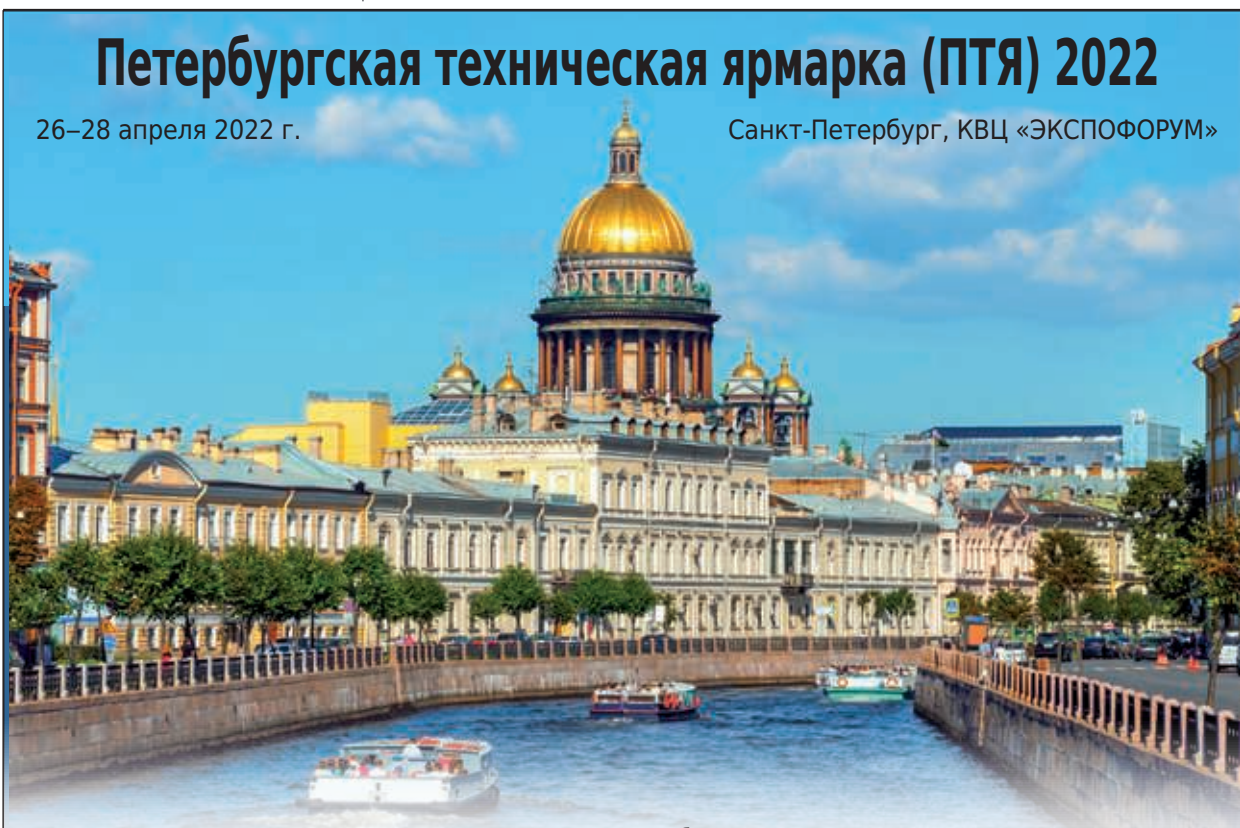
Получено 14.10.21
© В. А. Кононов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»



В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

ptfair.ru

2022



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

**Подписаться на журнал
можно в издательстве
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 1050 руб.
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@mis.ru

Адрес издательства:
119991, Москва,
Ленинский проспект,
д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83

**Подписку можно также оформить
через агентство ООО «Урал-Пресс»:**
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

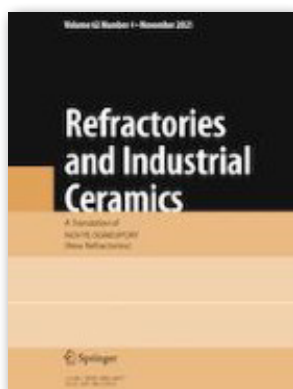
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Страницы должны быть пронумерованы. При наборе текста между словами должен быть 1 пробел. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять по ГОСТ Р 7.0.100–2018. Старый ГОСТ 7.1–2003 продолжает действовать на территории СНГ (но не в РФ). 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 и место работы каждого автора. Кроме того, следует указать контактное лицо, с кем можно согласовывать статью и вести переписку. E-mail контактного лица будет указан в опубликованной статье. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Рекомендовано оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, а также PDF. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, оригиналами являться не могут, так как они часто не обеспечивают стандартного качества полиграфического исполнения. Также в файлах формата DOC при чтении в разных текстовых редакторах часто случаются серьезные искажения штриховых изображений. Автор должен понимать, что ответственность за такие ошибки редакция нести не может из-за отсутствия правильного оригинала. Если прислать изображения отдельно возможности нет, редакция настоятельно рекомендует присылать текст статьи (с рисунками) в двух форматах: DOC и PDF.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток 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 от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics». 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. Pages must be numbered. There should be only one space between words in the text. 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 and place of work of each author should be given in the article. In addition, you should indicate the contact person with whom you can coordinate the article and conduct correspondence. The e-mail of the contact person will be indicated in the published article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- 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 and PDF. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality. Also, when reading in different text editors in DOC files, there are often serious distortions of bargain images. The author must understand that for such mistakes, the editors cannot be responsible due to the lack of the right original. If the author does not have the ability to send images separately, the edition strongly recommends sending the text of the article (with figures) in two formats: DOC and PDF.
- 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.

ВНИМАНИЕ!



Просьба:

- название статьи, реферат и ключевые слова дополнительно указывать на английском языке
- в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», перед русской версией 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

Уважаемые авторы!

Некоторое время назад «Springer» информировал редакцию нашего журнала о проблеме с самоцитированием в некоторых журналах, опубликованных в 2020 г.

■ Напоминаем, что самоцитирование является одним из важнейших показателей, который принимает во внимание компания «CLARIVATE», владеющая базами данных Web of Science, в оценке журналов. Оптимально, чтобы этот показатель не превышал 20 %.

■ При этом под самоцитированием понимается не только цитирование автором своей статьи или статьи, которую он написал в соавторстве с другими учеными, но и статьи, публикуемые в журнале и имеющие ссылки на другие статьи, напечатанные в этом же журнале.

■ «CLARIVATE» проводит жесткую политику в отношении журналов. Высокий процент самоцитирования может стать причиной того, что «CLARIVATE» решит понизить статус журнала. Это означает, что его переведут из разряда тех, для которых импакт-фактор рассчитывают и он публикуется, в разряд тех, за которыми просто наблюдают в ожидании, когда показатели журнала будут соответствовать требованиям «CLARIVATE».

Dear authors!

Some time ago, Springer informed the editorial board of our magazine about the problem with self-citation in some journals published in 2020.

■ Please be reminded that self-quoting is one of the most important indicators, which takes into attention «CLARIVATE», which owns Web of Science databases, in evaluation magazines. It is optimal that this indicator did not exceed 20 %.

■ At the same time, under self-citation understands not only quoting the author of his article or article, which he co-wrote with by other scientists, but also articles published in a journal and linked to other articles published in the same magazine.

■ «CLARIVATE» pursues a tough policy in regarding magazines. High percent self-citation can cause that «CLARIVATE» decides to downgrade magazine. This means that he will be transferred from category of those for which the impact factor calculated and it is published, in the category of those who are just being watched waiting for log metrics will meet the requirements «CLARIVATE».

 SPRINGER
NATURE

■ 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 (researchdata@springernature.com).

■ 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. 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.

ABSTRACTS

UDC 666.762.3:662.8.056.2:[66.041.043.1

The increasing of the lining resistance of non-ferrous metallurgy units by the refractory in pregation with the binder

Slovikovskiy V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 3–6.

There are given the results of the laboratory researches of the increasing of the lining resistance of converters, welk-kilns, electric ore smelting furnaces by the impregnation of the lining of the refractories with the binder components. There are described the conditions of the exploitation of the experimental lining and the nature of its destruction. The integration of suggesting measures can help to increase by 1,4–1,6 times the resistance of the non-ferrous metallurgy units. Ill. 2. Ref. 16. Tab. 2.

Key words: lining of thermal units, refractory impregnation, ASP binder, high-duty refractory glue, slag-matte melt, pitch coke.

UDC 669.054.82:666.974.2

The use of raw materials from smelted alumina products for the manufacture of refractory concretes

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Kazak O. O., Fedorov S. A., Perepelitsyn V. A., Arzamastsev V. N., Krutikov A. V., Simisinov D. I. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 7–12.

The list of applications and properties of smelted high-alumina materials, calcium- and magnesium-aluminate compositions, obtained by NPO «VostIO-Ural» from Klyuchevsky Ferroalloy Plant is presented. The chemical composition, physical and mechanical properties of the smelted alumina product are given (PPG). Investigations on abrasion and dynamic strength of PPG-30 and PPG-50 specimens are presented. Photographs of chips of massive samples of PPG-30 and PPG-50 binding materials, as well as PPG-30B concrete from the industrial site of NPO «VostIO-Ural» were obtained. Diffraction patterns of samples PPG-30, PPG-50 and concrete PPG-30B are presented. For short-term storage of raw materials of refractory materials, a waterproof screen in the form of a geomembrane is proposed as a substrate. Ill. 12. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: technogenic raw materials, smelted alumina products (SAP), refractory concrete, geomembrane.

UDC 666.762.11.046.512:666.1.031.5

Fused high-alumina refractories and prospects for their production

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 13–17.

Information is given on various types of fused-cast high-alumina refractories-corundum, ($\alpha+\beta$)-alumina and corundospinelid. Is shown that ($\alpha+\beta$)-alumina refractory MK-1 in terms of corrosion resistance and tendency to release defects (gas bubble) is on a par with the Jargal M refractory in melts of electrovacuum glass C52-1 and optical glass CO33-M. Corundospinelid refractories MK-4 and MK-13 are characterized by high quality indicators and can be recommended for the production of electrovacuum, optical

and other glasses. The necessity of creating an industrial production of fused-cast high-alumina refractories based on domestic developments, taking into account the best foreign achievements, is noted. Ill. 4. Ref. 7. Tab. 4.

Key words: fused high-alumina refractories, electric arc furnace, ($\alpha+\beta$)-alumina refractory, corundospinelid refractory, corrosion resistance, glass furnace, electrovacuum glass C52-1, optical glass CO-33M.

UDC 661.666.23:539.232]:669.713.7

Thermal expanded graphite materials in metallurgy

Malakho A. P., Yurkov A. L., Pylaev A. E., Avdeev V. V. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 18–21.

The peculiarities of implementation of thermal expanded graphite materials (TEG), as barrier materials in reduction cells, are examined in the paper. The experience of industrial application of the graphite foil barrier layer for the protection of the refractory part of the reduction cells, the advantages and disadvantages of the graphite foil barrier materials are analyzed. The decision on the increase of the properties of the barrier materials with the help of antioxidation impregnation is suggested. Ill. 4. Ref. 9.

Key words: thermal expanded graphite (TEG), graphite foil (GF), reduction of aluminium, cryolite, barrier layer.

UDC 666.974.2:669.713.7

Heat-resistant concrete based on technogenic raw materials for mounting the edges of aluminum cells

Glagkikh I. V. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 22–25.

The results of the development of heat-resistant concrete compositions based on technogenic raw materials are presented for mounting the edges of aluminum cells. It has been established that the use of refractory filler based on «ideal» sieving curve allows to obtain concrete with high quality parameters. Ill. 1. Ref. 9. Tab. 4.

Key words: heat-resistant concrete, aggregate, technogenic raw materials, particle size distribution, aluminium electrolytic cell.

UDC 666.972.11:[666.1.031.2]/6:629.488.36.002.68(62)

Utilization of demolished waste of glass kilns for the synthesis of high-strength, low-cement alumina-zirconia-silica refractory matrix

Bayoumi Ibrahim M. I., El-Amir Ahmed A. M., El-korashy Sabry A., Shalaby Nasser H., Ewais Emad M. M. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 26–35.

Herein low-cement alumina-zirconia-silica matrices with outstanding high-temperature strength have been successfully produced for the first time from the demolished industrial trashes obtained from glass melting furnaces. Different fine matrix mixes with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios of 1 to 3 were formed from the fine powders with particle sizes of less than 500 μm of ZAC, calcined alumina, refractory cement, and silica fume. The formed batches were cast with water, demolded, dried, and fired at different sintering

temperatures. The experimented mixture of the formula $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3$ presented the maximum load capacity (132 MPa), the highest density (2,76 g/cm³), and the lowest porosity (1,42 vol. %) at 1375 °C. The formulated refractory mixture from demolished wastes of glass melting furnaces with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3$ can be substantially proposed as a potential matrix for synthesizing low cement refractory castable with application temperature up to 1375 °C for the sake of lining specific parts of cement kilns. Ill. 6. Ref. 41. Tab. 2.

Key words: low-cement refractory castables, industrial wastes, alumina-zirconia-silica (AZS) matrix.

UDC 666.3:549.6.04].017:543.575

Investigation of sintering processes of zirconates by dilatometry method

Komolikov Yu. I., Khrustov V. R., Kashcheev I. D., Pudov V. I. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 35–38.

The results of dilatometric studies of the process of high-temperature treatment (sintering) of zirconates (CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3) and ceramics based on ZrO_2 stabilized by Y_2O_3 (YSZ) are presented. Dilatometric data, for each composition, are expressed as a dependence of the coefficients of thermal linear expansion (TKLR). It is established that the high-temperature treatment of zirconates has several stages, which differ for each composition and are associated with structural-phase transformations occurring in the samples. It is shown that holding a six-hour isothermal exposure at a firing temperature of 1550 °C is sufficient to undergo the sintering process of YSZ and SrZrO_3 , but does not provide complete sintering of CaZrO_3 and BaZrO_3 samples. Ill. 5. Ref. 7. Tab. 4.

Key words: zirconates, zirconium dioxide, ceramics, TKLR, ultrafine powders, dilatometry method.

UDC 541.8:[666.192.2:53.072.4

Surface properties of suspensions based on fused silica

Zhuravlev Ya. A., Ovchinnikova A. O., Ysol'tsev E. A., Furman E. L., Furman I. E. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 39–42.

In this work, the surface properties of the suspension for the manufacture of molds used in the lost wax casting were investigated. The results of determining the contact angles of wetting with a suspension of different model compounds and the surface tension of the suspension using various binders are presented. During the work conclusions were drawn about the choice of the suspension formulation for the manufacture of a ceramic shell. Ill. 4. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: lost wax casting (LWC), fused silica, model compound (MC), ceramic shell (CS), binder, fireproof filler, surface tension, contact angle.

UDC 666.3-127:[539.297.1+544.023.522

Clarification of methods for determining the properties of powder ceramics

Kryuchkov Yu. N. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 43–47.

The methodological requirements for the conducted research are clarified by mandatory specifying the sizes of samples for experiments. The necessity of using mass values of structural parameters of materials rather than volume values, as well as taking into account the gradient properties of porous materials, is noted. The inconsistency of the results from different methods for determining the parameters of the porous structure and properties of ceramics is noted due to the inaccuracy of the models of the porous medium and percolation effects. A new (more rigorous) method for determining the filtering properties of porous ceramics based on experimental data is proposed. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: permeable ceramics, porous structure, bulk porosity, particle size, radii of capillaries, permeability, percolation effects, gradient properties.

UDC 666.3:546.831-31+669.14-62-436.1].017:539.92

Technological support of tribological characteristics of the hybrid friction pair Y-TZP-ceramics – hardened steel

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 48–54.

The relationship between the parameters of grinding regime with nature of friction interaction and tribological characteristics of hybrid friction pair of steel ball-sample Y-TZP ceramics at the run-in stage is established. It is shown that the mechanism of influence of ceramic part manufacturing technology on friction interaction conditions, friction coefficient, width and condition of friction track is based on changes in roughness and morphology of grinded ceramic surface after finishing machining. Technological recommendations for the manufacture of ceramic parts for hybrid friction pair is developed with using the revealed patterns. Ill. 4. Tab. 25.

Key words: Y-TZP ceramics, grinding regime, roughness, morphology of surface, friction, tribological characteristics, material transfer, wear.

UDC 504.7

«Carbon footprint» in metallurgy and refractory industry

Kononov V. A. // New Refractories. — 2022. — No 1. — P. 55–65.

The problem of greenhouse gas emissions («carbon footprint») in different industries and the efforts of different countries, including Russia, aimed at reducing CO₂ emissions are considered. The sources of carbon footprint formation and technologies allowing to reduce CO₂ emissions in blast furnace and steel production in Russia, as well as CO₂ capture technologies used in some other industries are presented. Recommendations for reducing the carbon footprint in refractory production are given. Ill. 4. Ref. 7.

Key words: carbon footprint, carbon tax, green energy sources, CO₂ emission reduction, CO₂ capture technologies.