



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- 
- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
 - ▲ Сырьевые материалы
 - ▲ Производство и оборудование
 - ▲ Научные исследования и разработки
 - ▲ Экология
 - ▲ Качество и сертификация
 - ▲ Экономика и рынок
 - ▲ Изобретения

8

АВГУСТ 2015

МОСКВА, ВДНХ, ПАВИЛЬОНЫ 69, 75

10-13 **НОЯБРЯ** 2015

МЕТАЛЛ ЭКСПО'2015



21-я
Международная
промышленная
выставка



«Металл-Экспо'2015» – это диалог между производителями и потребителями металлургической продукции и эффективный канал продвижения современных технологий в металлургическую промышленность

ОРГКОМИТЕТ ВЫСТАВКИ:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

WWW.METAL-EXPO.RU



Металлопродукция и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2015



Оборудование и технологии
для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2015



Транспортные и логистические
услуги для предприятий ГМК
МеталлТрансЛогистик'2015



Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «МЕТАЛЛОСНАБЖЕНИЕ и СБЫТ»



РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына*
Художник-дизайнер *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 № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

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



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

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Первая оперативная типография»
115114, Москва, 2-й 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 международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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

Подписано в печать 10.08.15. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

- Словиковский В. В., Гуляева А. В.** Эффективное применение комбинированной футеровки в конвертерах медно-никелевого производства.....3
- Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егиазарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Метёлкин А. А., Кашеев И. Д., Цепелев В. С.** Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров.....7

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Смирнов А. Н., Турчин М. Ю., Савченко И. А., Лаптев А. П.** Селективное извлечение оксида магния из высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля.....13
- Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Перепелицын В. А.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент.....16
- Морено А. К., Ломбарди М. Б., Сиан А. Н.** Получение и квантификация муллита высокой степени чистоты при 1600 °С из каолининовой глины и кальцинированного глинозема.....24

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

- Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П.** Совершенствование дизайна и материалов футеровок сталеразливочных ковшей.....31

ТЕПЛОТЕХНИКА

- Нижегородов А. И.** Теория и опыт применения электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита.....34

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

- Анциферов В. Н., Гилев В. Г.** Консолидация шликерных тонкостенных элементов на основе тиксотропных дисперсных систем для получения высокопористого РСНК.....39
- Кузин В. В., Портной М. Р., Федоров С. Ю., Портной Н. Р.** Особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВСК71 в воде...43
- Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Хрустов В. Р.** Спекание композиционной керамики на основе порошков оксидов циркония и алюминия.....47
- Шама М. С., Кичук С. Н., Костюков С. В., Воронов П. Е., Воронова А. В., Попова Н. А., Лукин Е. С.** Влияние различных плавней на светотехнические параметры YAG:Ce.....50
- Апакашев Р. А., Давыдов С. Я.** Энергосберегающий синтез высокодисперсного порошка карбида вольфрама.....54

ЭКОЛОГИЯ

- Логачёв К. И., Крюков И. В., Аверкова О. А.** Моделирование воздушных потоков в аспирационном укрытии с рециркуляцией.....57

КАЧЕСТВО И СЕРТИФИКАЦИЯ

- Иконникова И. А., Коварская Е. З., Красный Б. Л., Москобенко И. Б., Потапов А. И.** Использование неразрушающего контроля при производстве тиглей и других видов огнеупоров.....63

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

- Вислогузова Э. А.** Опыт организации поставок качественных огнеупоров на ЕВРАЗ НТМК.....66

ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....70

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

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

УДК 666.76.001.8:[669.24+669.33]

ЭФФЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ФУТЕРОВКИ В КОНВЕРТЕРАХ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучены причины малой стойкости футеровок конвертеров, свойства износо- и термостойких хромито-периклазовых огнеупоров ХПТ. Разработана технология изготовления хромито-периклазовых огнеупоров на основе плавленных порошков и налажено их производство на комбинате «Магнезит». Предложены и внедрены схемы кладки огнеупоров «шахматка» и «зебра» с использованием изделий ХПТ и ПХП на 9 медно-никелевых комбинатах. Увеличение стойкости футеровки при использовании схемы «шахматка» от 15 до 49 %, от внедрения схемы кладки «зебра» до 82,5 %.

Ключевые слова: хромито-периклазовый огнеупор, плавленное зерно, химическое взаимодействие, термостойкость, скорость износа.

Производство отечественных огнеупоров снижается. По данным, которыми располагает ассоциация «Огнеупорпром» (6 специализированных предприятий и огнеупорные производства при ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» и ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат»), и по данным Росстата РФ, производство огнеупоров на огнеупорных предприятиях сократилось в 2012 г. на 55 % по отношению к 2011 г. Ежегодные потери российских огнеупорных предприятий из-за импортных поставок превышают 1,5 млрд руб. Такое положение может привести к развалу отечественного огнеупорного производства и поставит отечественную металлургическую промышленность и оборонный комплекс в полную зависимость от импорта огнеупоров [1].

Цель настоящей работы — анализ причин малой стойкости футеровок медно-никелевых конвертеров, механизм их износа; разработка эффективной конструкции надфурменной зоны кладки с использованием высокостойких современных огнеупорных изделий, как спеченных, так и из плавленного зерна, обладающих высокой химической стойкостью, термо- и износостойкостью. Работы по увеличению стойкости футеровки конвертеров, применению комбинированных футеровок проводили на Кировградском (КМК), Красноуральском (КрМК) и Карабашском (КаМК) медеплавильных комбинатах. Разработка технологий для получения высокостойких огнеупорных изделий, обладающих конкурентоспособностью, весьма актуальна. Это особенно

важно при создании футеровок для таких печей, работающих по новейшим технологиям тепловых агрегатов, как печи ПЖВ и Кивцэт-ЦС, горизонтальные конвертеры, электропечи и др.

К сожалению, согласно выводам ряда работ расход отечественных огнеупоров на 1 т стали в целом по стране остается достаточно высоким по сравнению с расходом огнеупоров, закупаемых в промышленно развитых странах: Японии, США, Германии, Австрии и др. [2].

Интенсификация технологических процессов в цветной металлургии и необходимость переработки все более бедных руд и концентратов требуют увеличения длительности кампании тепловых агрегатов и, следовательно, повышения стойкости футеровки. Последнее может быть достигнуто за счет применения более стойких к шлакам и расплавам цветной металлургии огнеупоров и путем использования рациональных комбинированных схем футеровки агрегатов.

В течение ряда лет авторы настоящей статьи занимались проблемой увеличения стойкости огнеупорной футеровки конвертеров медно-никелевого производства. Лабораторными исследованиями [3] было установлено, что наиболее высокой стойкостью к шлаку медно-никелевого производства обладают огнеупоры марки ПХП на основе плавленного периклазохромитового материала (ПХПП).

Была разработана технология производства огнеупоров ПХПП, вещественный состав шихты которых содержал, мас. %: плавленный периклазохромит фракции 3–1 мм 32, фракции 1–0 мм 28; плавленный хромито-периклаз фракции 3–1 мм 15; вибромолотый плавленный хромито-периклаз фракции мельче 0,063 мм 25. Массу готовили в бегунковых смесителях по отработанному режиму комбината «Магнезит». Изделия прессовали под давлением 110 МПа и обжигали



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaeva2012@yandex.ru

в туннельной печи при 1850 °С. После обжига изделия имели хороший внешний вид. Выплавов и посечек на поверхности огнеупоров не было. Изделия обладали улучшенными показателями физико-керамических свойств и содержали незначительное количество SiO₂ и CaO.

Приведенные в табл. 1 показатели свойств огнеупоров ПХПП обусловлены: наличием крупнокристаллического плавного зерна в связке, размеры которого достигают 800–950 мкм, в то время как зерно в основных спеченных огнеупорах 50–80 мкм; повышенным количеством прямых связей между зернами (70 %) и пониженным содержанием силикатов в тонкомолотой составляющей (SiO₂ до 15 %, CaO ≤ 2 %) по сравнению с 5–10 % силикатов в основных спеченных огнеупорах.

Большое влияние на смачиваемость шлаком оказывает капиллярная пропитка реагентами расплава, которая зависит от характера пор огнеупора — крупные пропитываются быстрее, чем мелкие. Плотная структура переклазохромитовых огнеупоров с применением плавной тонкомолотой фракции хромитопериклаза и характер пор в огнеупорах ПХПП уменьшают смачиваемость их расплавом. Но огнеупоры ПХПП характеризуются сравнительно низкой термостойкостью.

Авторами изучена технология изготовления хромитопериклазовых термостойких огнеупоров ХПТ для конвертеров цветной металлургии. Технологией производства этих огнеупоров предусматривается использование шихты, содержащей, мас. %: хромитовой руды фракции 3–1 мм 20–30; периклазового порошка фракции 2–0 мм 35–34; тонкомолотой периклазохромитовой смеси фракции 0,063 мм 30–35. Изделия изготавливают под давлением прессования 100–120 МПа и обжигают при 1700 °С. Свойства огнеупоров ХПТ приведены в табл. 1.

В настоящее время для футеровки конвертеров в основном используют огнеупоры ХПТ или ПХС, которые обеспечивают длительность кампании 50–70 сут. Наиболее изнашиваемыми участками футеровки конвертеров являются фурменная и надфурменная зоны на границе шлака и газовой среды, где максимально проявляется агрессивное воздействие расплава на футеровку. Высокая температура факела на выходе

интенсифицирует химическое взаимодействие огнеупора со шлаком, большие температурные перепады на рабочей поверхности фурменной и надфурменной зон, вызванные условиями работы агрегата, приводят к растрескиванию и скалыванию огнеупоров, что облегчает вымывание материала потоками расплава. Поэтому для обеспечения равномерного износа огнеупорной футеровки надфурменную зону усиливали более стойкими огнеупорами на основе плавного зерна. Первоначально футеровку надфурменной зоны (7–8 рядов выше фурменного пояса) выполняли полностью огнеупорами ПХПП-71, фурменной зоны — блоками повышенной стойкости марки ПХФБ-25 (КаМК) или желобковыми изделиями марки ПШС.

Однако исследованиями было установлено [4], что равноценное увеличение стойкости футеровки можно получить, используя смешанную кладку надфурменной зоны, в которой чередуются огнеупоры ПХПП и ХПТ или ПХС в шахматном порядке (рис. 1). Огнеупоры ХПТ или ПХС характеризуются меньшим температурным коэффициентом линейного расширения по сравнению с этим показателем огнеупоров ПХПП (см. табл. 1), поэтому они менее чувствительны к термическим напряжениям, появляющимся вследствие температурного градиента по толщине футеровки. В надфурменной зоне конвертеров с особенно большими температурными перепадами комбинация изделий ХПТ с изделиями ПХПП, имеющими наибольшую устойчивость к

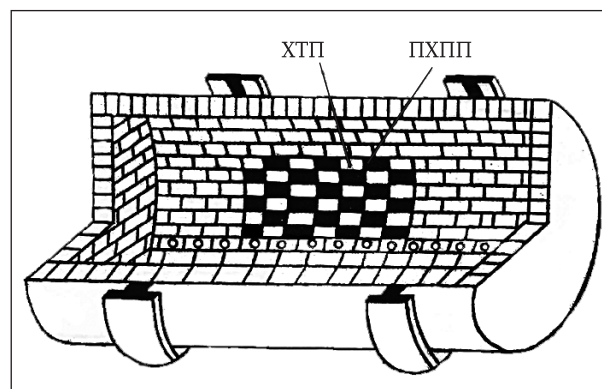


Рис. 1. Комбинированная схема кладки «шахматка» футеровки надфурменного пояса горизонтального конвертера

Таблица 1. Свойства магнезиальных огнеупоров

Огнеупорные изделия	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии σ , МПа	Термостойкость (1300–20 °С), водяные теплосмены	ТКЛР $\alpha_{\text{ср}}$, 10 ⁻⁶ /град	Модуль упругости E , 10 ³ МПа	Скорость износа огнеупора, 10 ² м/ч	Износостойчивость, г/см ²
ХП	20–23	25–26	3–5	6,9	19,3	0,029	0,38–0,68
МХС	21–22	26–28	3–5	8,9	17,2	0,015	0,38–0,51
ПХС	16–20	30–34	4–6	9,5	12,5	0,012	0,40–0,90
ХПТ	18–20	25–30	6–8	9,1	11,6	0,011	0,20–0,29
ПХПП	14–15	39–42	3–4	10,0	11,4	0,010	0,18–0,20
МПМ	14–17	50–60	1–3	12,1	46,2	0,031	0,44–0,48

шлакам медно-никелевого производства, создаст наилучший эффект, так как суммируются их ценные свойства и экономятся огнеупоры из дорогостоящего плавленого сырья.

В табл. 2 приведены результаты испытаний комбинированной кладки надфурменной зоны на Кировградском, Красноуральском и Карабашском медеплавильных комбинатах. Данные усреднены по результатам 3–5 промышленных испытаний. Применение схем комбинированной кладки позволило повысить стойкость футеровки конвертеров на 49 %. Эти данные соответствуют полученным ранее для конвертеров никелевого производства [4], хотя эффективность применения комбинированной футеровки в медной подотрасли несколько ниже, что связано с различиями в технологических режимах и механизмах взаимодействия огнеупоров с медными и никелевыми шлако-штейновыми расплавами.

С целью детального изучения механизма износа футеровки надфурменной зоны измеряли ее разгары через фурмы в различные периоды кампании конвертеров с комбинированной кладкой. На основе этих данных построены кинетические кривые разгара футеровки средней части конвертера, подверженной наиболее интенсивному износу. Кинетика разгара показана на рис. 2. Скорость износа футеровки не является постоянной величиной, в начальный период кампании она выше, чем в середине. Эти результаты согласуются с данными, полученными при исследовании работы конвертеров Медного завода Норильского горно-металлургического комбината. В установившемся режиме работы скорость износа почти не меняется и составляет 2,0–3,5 мм/сут. Очевидно, что значительный износ футеровки конвертеров в начальный период эксплуатации является следствием термического удара при пуске конвертера и термоциклирования, в результате чего возникают термические напряжения в кладке. При этом образуется трещиноватая структура рабочей поверхности огнеупо-

ра, идет пропитка футеровки шлаком и штейном и происходит износ скалыванием по трещинам. С течением времени нарушенный слой футеровки смывается расплавом, поверхность футеровки пропитывается на глубину 6–7 мм, скорость износа снижается до стационарной величины, износ происходит вследствие химического и абразивного воздействия расплава.

По мере износа футеровка становится тоньше, увеличивается градиент температуры по толщине огнеупорной кладки, глубина пропитки расплавом уменьшается вследствие его быстрого застывания и снижения скорости химических реакций, скорость износа, соответственно, уменьшается. Это продолжается до тех пор, пока воздействие градиента температур не приведет к образованию поперечных к направлению градиента сколов футеровки, с этого момента разрушение футеровки развивается катастрофически.

Усиление надфурменной зоны футеровки конвертеров плавлеными периклазохромитовыми

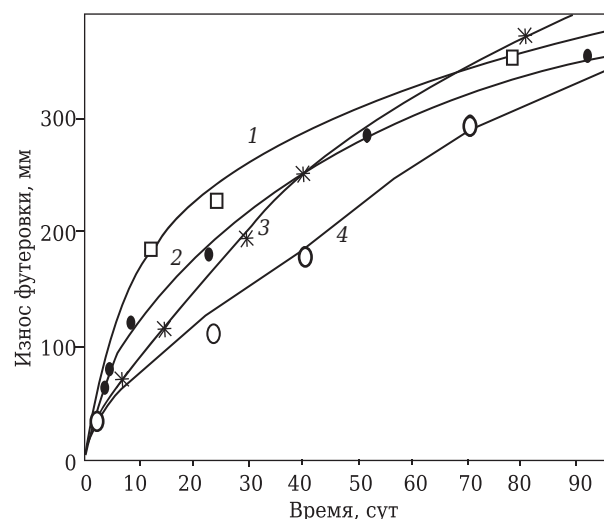


Рис. 2. Кинетика разгара футеровки фурменной зоны двух конвертеров на КМК (1, 2) и на КаМК (3, 4)

Таблица 2. Результаты испытаний комбинированной кладки «шахматка»

Комбинат	Продолжительность кампаний, сут	Износ огнеупоров за кампанию, мм	Скорость износа, мм/сут	Увеличение стойкости футеровки, %
Карабашский медеплавильный комбинат	92,6	287,1	16,2	35,0
Красноуральский медеплавильный комбинат	78,0	195,0	2,5	42,0
Кировоградский медеплавильный комбинат	94,7	381,0	4,0	49,0
Норильский горно-металлургический комбинат	39,2	270,5	6,9	18,7
Уфалейский никелевый комбинат	13,7	165,0	12,0	30,0
Комбинат «Южуралникель» (г. Орск)	8,0	130,0	16,2	35,0
Комбинат «Печенег-никель» (г. Заполярный)	45,8	400,8	10,8	14,8
Медногорский медно-серный комбинат (г. Медногорск)	65,0	310,0	4,8	22,0

огнеупорами в сочетании с хромитопериклазовыми термостойкими огнеупорами обеспечивает более равномерный износ по всей поверхности кладки. Стойкость футеровки конвертеров с применением комбинированной кладки не уступает или выше стойкости футеровки с использованием только плавленных периклазохромитовых огнеупоров ПХПП. Применение научно обоснованных режимов разогрева и конвертирования с учетом специфики предприятий может значительно повысить эффект использования высокостойких огнеупоров.

За счет применения комбинированной кладки в медно-никелевых конвертерах достигнуто увеличение стойкости футеровки на 15–49 %. Однако широкое применение этих плавленозернистых переклазохромитовых огнеупоров сдерживается их высокой стоимостью (они дороже спеченных переклазохромитовых изделий в 5–10 раз). Для удешевления кладки на заводе «Бетлехемстил» в Стилтоне при выполнении футеровки электросталеплавильных печей в горячей зоне спеченные огнеупоры с прямой связью зерен частично заменяли плавлено-литыми изделиями, причем ряды огнеупоров чередовали. Такую футеровку назвали «смешанной» панелью.

Нами было предложено испытать данную практику в футеровке фурменной зоны горизонтальных конвертеров на КМК. По предложенной схеме «зебра» фурменный пояс выкладывали из огнеупоров с желобком марки ХПТ, надфурменный пояс (7 рядов) — по комбинированной схеме кладки с применением компенсационных прокладок. Для усиления фурменного пояса по одному ряду ниже и выше фурм выкладывали полностью из огнеупоров ПХПП (рис. 3). При такой схеме кладки создается каркас из высоко-

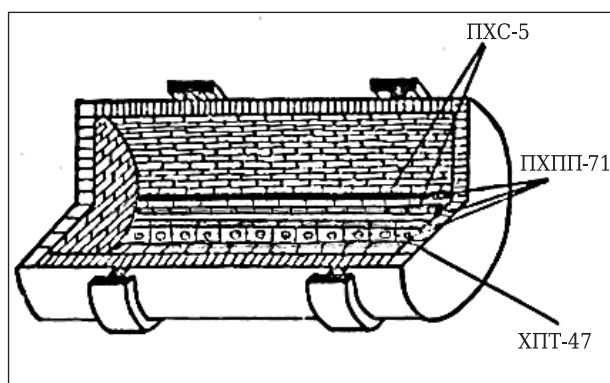


Рис. 3. Комбинированная схема кладки «зебра» футеровки надфурменного пояса горизонтального конвертера

стойких и менее стойких огнеупоров, что позволяет в 2 раза уменьшить расход дорогостоящих изделий без уменьшения стойкости футеровки. Этим обеспечивается экономическая целесообразность такой футеровки.

С использованием схемы кладки «зебра» конвертер проработал 127 сут (средняя стойкость футеровки второго конвертера составила 69,6 сут). Срок кампании увеличился на 57,4 сут (82,5 %).

Из вышеизложенного следует, что наряду со схемой кладки футеровки «шахматка» может быть рекомендована еще одна схема — «зебра», которая имеет то же назначение, но более рациональна в производственных условиях. При ее применении уменьшаются затраты на капитальные и текущие ремонты, сокращается количество ремонтов, улучшаются условия труда каменщиков и экономятся дорогостоящие огнеупоры.

Библиографический список

1. Энтин, В. И. Итоги работы огнеупорных предприятий в 2008 г. / В. И. Энтин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 52–55.
2. Словиковский, В. В. Разработка высокоэффективных инновационных производств перспективных огнеупорных материалов для цветной металлургии / В. В. Словиковский, Н. Х. Понетаева, А. В. Гуляева // Сб. материалов международной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса». — Верхняя Пышма, 2013 г. — С. 152–154.

3. Словиковский, В. В. Периклазохромитовые огнеупоры из плавных материалов / В. В. Словиковский, В. Н. Ерошкина, Г. В. Кононенко [и др.] // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 13–17.
4. Словиковский, В. В. Испытание нового типа кладки футеровки конвертеров / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев // Цветная металлургия. — 1984. — № 9. — С. 45–46. ■

Получено 26.02.15

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



Д. Т. Н. О. Ю. Шешуков¹, К. Т. Н. И. В. Некрасов¹,
К. Т. Н. М. А. Михеенков¹ (✉), Д. К. Егизарьян¹,
К. Г.-М. Н. Л. А. Овчинникова¹, К. Т. Н. А. А. Метёлкин²,
Д. Т. Н. И. Д. Кашеев³, Д. Т. Н. В. С. Цепелев³

¹ ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² НТИ(ф) ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Нижний Тагил, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.3.017:620.169.1]:669.141

ШЛАКОВЫЙ РЕЖИМ АГРЕГАТОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ И СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ*

Для повышения стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали необходима оптимизация состава ковшевого шлака, который, с одной стороны, подвергает огнеупоры химическому износу, а с другой — способен при определенных составах формировать защитный шлаковый гарнисаж. Подобраны огнеупоры для наиболее изнашиваемой части футеровки вакуум-камер в условиях ОАО ЕВРАЗ НТМК, поскольку только выравняв скорость износа огнеупоров по периметру футеровки с помощью ее дифференцированной конструкции, можно ожидать эффекта от оптимизации состава шлака. Подобран рациональный состав шлака с повышенным содержанием MgO и Al_2O_3 , который способствует осаждению на шпинельных огнеупорах составов $MgO \cdot Cr_2O_3$ и $MgO \cdot Al_2O_3$ защитного шлакового гарнисажа состава $MgO \cdot Al_2O_3$.

Ключевые слова: дизайн футеровки, вакуум-камера, гарнисаж, шпинель, температура шлака.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работ по повышению ресурса футеровок сталеплавильных агрегатов не вызывает сомнений. Стойкостью огнеупоров во многом определяется экономичность и безопасность производства [1].

На современных крупных предприятиях, например ОАО ЕВРАЗ НТМК, доля затрат на приобретение огнеупоров для внепечной (ковшевой) обработки стали превышает 30 % от общих расходов на огнеупорные материалы [2, 3]. Важность вопроса повышения стойкости именно агрегатов внепечной обработки стали объясняется их решающим влиянием на качество стали [3, 4]. В агрегатах ковш-печь (АКП) и вакууматорах жидкая сталь обрабатывается рафинировочным шлаком, что обеспечивает удаление серы, кислорода и неметаллических включений (НВ).

Опыт показал, что состав рафинировочного шлака влияет на стойкость огнеупоров [2, 3, 5]. Происходит это потому, что основной износ огнеупорных изделий (около 2/3) осуществляется химическим путем — растворением в шлаке [1]. В результате возникает задача подбора составов ковшевых рафинировочных шлаков со сниженной

агрессивностью к огнеупорам. Ясно, что подбор рациональных составов осложняется требованием к обеспечению достаточных рафинирующих свойств. Оптимизация шлакового режима агрегатов внепечной обработки комплексная задача.

Однако ожидать стабильного эффекта от оптимизации состава шлака можно, только если за счет дизайна конструкции снизить остроту проблемы «горячих зон» по периметру футеровки. Иначе шлак повлияет на стойкость наименее напряженных зон, в которых износ контролируется только химическим взаимодействием шлака и огнеупора. В зонах, где износ интенсифицируется механически или термически, влияние шлака будет меньше. Стойкость конструкции в целом определяется именно «горячими зонами». Поэтому прежде всего следует рассмотреть резервы совершенствования дизайна футеровок.

В случае вакуум-камер наиболее проблемный участок — впускной патрубок (рис. 1). Его износ интенсифицируется гидродинамическими и термическими факторами. Для повышения стойкости проблемных зон футеровки вакуум-камер в ОАО ЕВРАЗ НТМК были проведены следующие мероприятия:

1. Изменена геометрия патрубков вакуум-камеры путем увеличения толщины внутренней футеровки патрубков со 150 до 180 мм, что позволило повысить срок эксплуатации огнеупора и, следовательно, количество вакуумированных плавок. Увеличено число сопел тракта нейтрального газа с 10 до 12. Изменено расположение форсунок на взаимно противоположное. В результате снижено динамическое воздействие

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

✉
М. А. Михеенков
E-mail: silast@mail.ru

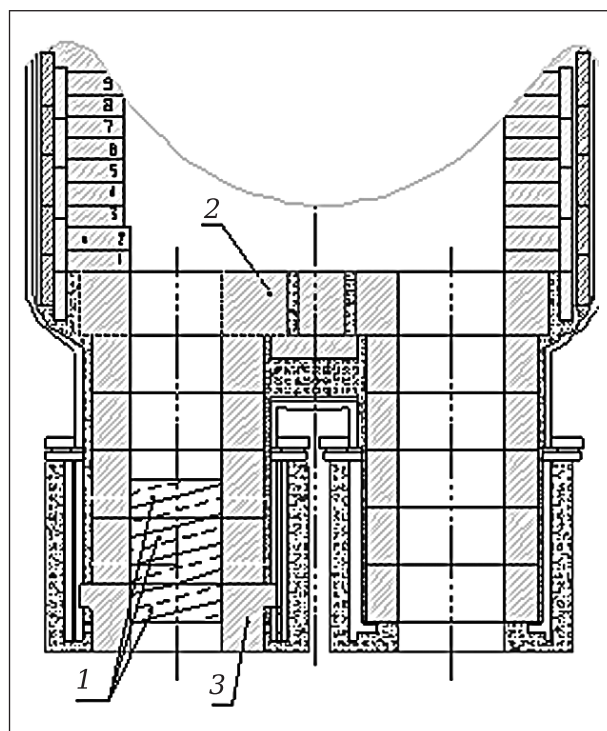


Рис. 1. Схема футеровки нижней части вакуум-камеры: 1 — зона интенсивного износа; 2 — усиление в районе перемычки; 3 — новая Г-образная форма огнеупорного кольца

струи аргона на внутреннюю футеровку впускного патрубка.

2. Введено усиление в футеровку в районе перемычки для предотвращения разрушения верхнего кольца за последующим его вымыванием и прекращением эксплуатации вакуум-камеры. Такой износ футеровки был причиной около 15 % преждевременного вывода вакууматора на ремонт.

3. Предложена новая конструкция патрубков вакууматора, позволяющая уменьшить раскрытие их горизонтальных швов. Патрубки находятся в наиболее жестких условиях эксплуатации. В результате происходит смещение огнеупорных колец, из которых выполнена внутренняя футеровка, и раскрытие горизонтальных швов. Особенность новой схемы футеровки заключается в том, что нижние огнеупорные кольца в патрубках вакууматора Г-образной формы (см. рис. 1).

Следующим этапом оптимизации дизайна футеровки стал подбор огнеупоров с максимальной стойкостью. Опытным путем было установлено, что наибольший ресурс имеют изделия с высокой механической прочностью и низкой открытой пористостью [2, 3, 5]. По-видимому, этот факт можно объяснить тем, что изделия с наилучшим сочетанием показателей прочности и пористости позволяют уменьшить негативное влияние шлака на огнеупоры (пропитка и растрескивание) и обеспечить более полную реа-

лизацию его защитных свойств через формирование гарнисажа. Имея улучшенный дизайн футеровки, проще добиться того, чтобы защитные свойства шлака были максимальными без потери рафинирующих свойств.

Проведенные исследования показали, что в этом направлении есть интересные возможности комплексной оптимизации шлакового режима, которая позволит снизить агрессивность шлаков по крайней мере к трем видам огнеупоров одновременно: магнезиальным и шпинельным на основе $MgO \cdot Al_2O_3$ и $MgO \cdot Cr_2O_3$. Огнеупоры таких составов используются в дифференцированной футеровке агрегатов ковшевой обработки стали: в ковшах и вакуум-камерах, в элементах футеровки, которые контактируют с одним и тем же шлаком. Поэтому корректировка состава шлака снизит его агрессивность ко всем элементам футеровок, а шлаки не потеряют рафинирующих свойств.

В ОАО ЕВРАЗ НТМК рабочую футеровку сталеразливочного ковша выполняют дифференцированно: шлаковый пояс — из периклазоуглеродистых изделий, стены и дно — из шпинельных алюмопериклазоуглеродистых; футеровку вакуум-камер — из шпинельных периклазохромитовых изделий.

Факт снижения агрессивности шлаков с повышенным содержанием MgO к магнезиальным огнеупорам известен [1]. В то же время можно показать, что введение в магнезиальный шлак Al_2O_3 (примерно до 20 %) дополнительно снижает агрессивность шлака к огнеупорам. Это объясняется усилением тенденции к формированию шпинельного гарнисажа ($MgO \cdot Al_2O_3$) на шпинельных огнеупорах. С точки зрения теории выделение шпинели происходит из-за превышения термодинамической активности группировок $MgO \cdot Al_2O_3$ в жидком шлаке над активностью насыщения. Далее представлены результаты подобных расчетов. В табл. 1 приведены составы ковшевых шлаков ОАО ЕВРАЗ НТМК, использованные при расчете, на рис. 2 показаны результаты расчетов, которые проведены по методике [6].

При повышении содержания в шлаке MgO и Al_2O_3 возрастает термодинамический стимул к выделению кристаллов шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ из жидкого шлака (см. рис. 2). Если в системе присутствует подложка материала с аналогичной структурой (шпинельный огнеупор), то это выделение ускоряется.

Таблица 1. Составы ковшевых шлаков, использованных при расчете, мас. %

Шлак	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1	66,5	16,5	9,9	6,0
2	62,1	15,9	13,6	6,5
3	60,4	15,6	15,4	6,8
4	58,7	15,4	17,0	7,1
5	57,2	15,2	18,6	7,3

Для экспериментального подтверждения факта осаждения шпинельного гарнисажа на алюмопериклазоуглеродистых огнеупорах был проведен рентгеноструктурный анализ области перехода шлак – огнеупорное изделие методом послойного снятия с поверхности огнеупора, на которой происходило взаимодействие шлака и самого огнеупора. Результаты съемки и расшифровки, а также количественная оценка присутствующих фаз представлены на рис. 3.

Содержание шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ в переходном гарнисажном слое выше, чем в слое огнеупора, созданном на основе $MgO \cdot Al_2O_3$. Различается содержание глинозема и углерода и т. д., т. е. шпинель намораживалась в гарнисаж из шлака. Следовательно, гарнисаж шлакового происхождения.

Более ранними исследованиями [1] было показано, что защитная шпинель осаждается и на огнеупорах с основой из $MgO \cdot Cr_2O_3$, что объясняется структурным соответствием соединений. Таким образом, может быть предложена перспективная схема взаимосвязанной организации шлакового режима и конструкции футеровки агрегатов ковшевой обработки стали: повысив содержание MgO и Al_2O_3 в шлаке, можно снизить его агрессивность к периклазоуглеродистым ($MgO-C$) огнеупорам, которыми чаще всего футеруется шлаковая зона ковша, а также обеспечить формирование шпинельного гарнисажа на огнеупорах на основе не только $MgO \cdot Al_2O_3$, но и $MgO \cdot Cr_2O_3$. В этом случае охватываются все элементы футеровок агрегатов внепечной обработки, включая РН-вакууматоры, поскольку их футеровка выполняется из огнеупоров на основе $MgO \cdot Cr_2O_3$. Рафинирующие свойства ковшевых шлаков при повышении содержания MgO до предела насыщения и Al_2O_3 до 18–25 % не ухудшаются, а возможности дифференцированной футеровки разных агрегатов (АКП и вакууматор) раскрываются более полно [2–6].

Проведены промышленные испытания высокоглиноземистых шлакообразующих техногенных отходов, которые использовали при обработке стали на АКП с целью замены плавикового шпата (табл. 2) и повышения в ковшевых шлаках содержания глинозема. Один из материалов имел повышенное содержание MgO .

Степень десульфурации на опытных плавках была выше, чем на сравнительных (42,9 % против 35,0 %). Повысилась стойкость футеровки вакуум-камер с 69,8 до 97,3 плавки (в среднем на 39,4 %). Ресурс ковшей во время опытной кампании составил 54,0 плавки, при средней стой-

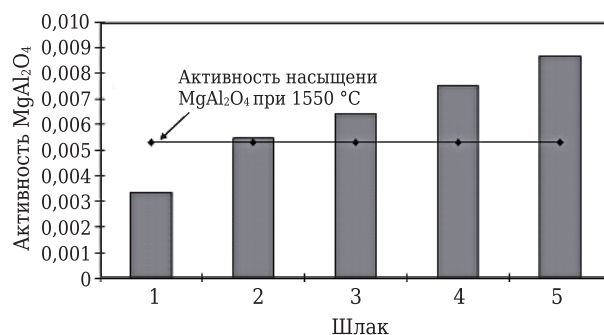


Рис. 2. Сопоставление термодинамической активности $MgO \cdot Al_2O_3$ в шлаках 1–5 и активности выделения кристаллов $MgAl_2O_4$

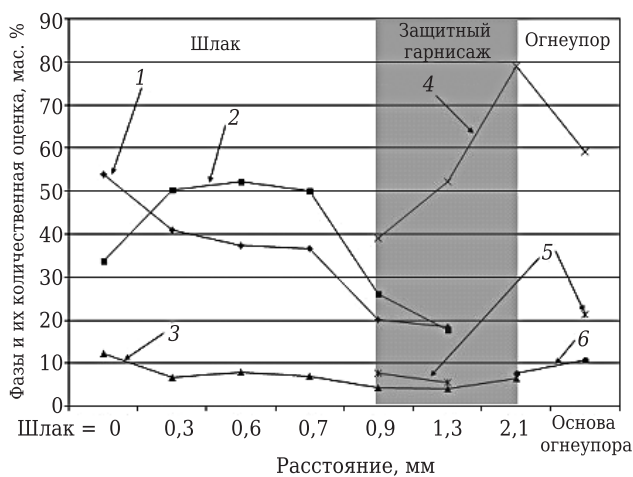


Рис. 3. Изменение фазового состава огнеупорной футеровки при удалении от рабочей поверхности огнеупора: 1 — $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; 2 — $\beta-2CaO \cdot SiO_2$; 3 — MgO ; 4 — $MgO \cdot Al_2O_3$; 5 — Al_2O_3 ; 6 — C (графит)

кости футеровок данного типа 49,7 плавки (прирост 8 %).

Одним из факторов, влияющих на стойкость футеровки ковшей, является содержание в ковшевых шлаках FeO (окисленность шлака), которое влияет также на степень рафинирования металла. Наличие в материале СЕАЛ и К металлического алюминия позволило раскислять ковшевые шлаки, что, вероятно, объясняет больший эффект по десульфурации и стойкости футеровки при использовании материала СЕАЛ и К.

Предварительно для определения рационального расхода флюса оценивали влияние флюса на вязкость ковшевых шлаков. Известно, что для обеспечения хороших рафинирующих свойств шлак должен обладать низкой вязкостью. Таким требованиям отвечают гомогенные шлаки [6]. Традиционно для гомогенизации ковшевого шлака используют плавиковый шпат.

Таблица 2. Химический состав материалов РАНТАЛ и глиноземсодержащих брикетов СЕАЛ и К, мас. %

Материал	TiO_2	$Al_{мет}$	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Хлориды	$\Delta m_{прк}$
Рантал	1,98	–	72,10	20,00	0,71	0,70	2,05	0,52	0,31	–	2,95
СЕАЛ и К	–	3,20	55,70	6,04	1,91	12,6	2,74	4,30	3,70	8,10	11,90

Однако его применение имеет ряд существенных недостатков: фторид кальция чрезвычайно ускоряет разъедание футеровки сталеразливочных ковшей и вакуум-камер; при высоких температурах происходит частичное испарение CaF_2 , приводящее к ухудшению экологической обстановки.

Разжижать шлак понижением его основности нецелесообразно. Увеличение содержания SiO_2 негативно отразится на серопоглотительной способности шлака и его агрессивности к основной футеровке. Известен опыт использования глиноземистых шлакообразующих при внепечной обработке, однако зачастую при их применении не всегда удается избежать использования плавикового шпата. Для выяснения причин был определен характер изменения технологических свойств шлака — вязкости и степени гетерогенности (содержания в нем твердых частиц) в зависимости от массы вводимого в ковш глиноземсодержащего материала СЕАЛ и К.

Были отобраны 11 проб шлака из ковша при внепечной обработке стали и рассчитаны показатели их свойств — степень гетерогенности и

вязкость (рис. 4 и 5). Расчеты проводили по усовершенствованному алгоритму полимерной модели оксидных расплавов [6].

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что половина шлаков гетерогенна и имеет повышенную вязкость. Для определения возможностей гомогенизации шлаков путем добавки в них глинозема рассчитали эффект от ввода в исходные шлаки флюса (см. рис. 5).

При большем расходе флюса вязкость шлаков практически не меняется, что означает бесполезный перерасход флюса. При его добавке около 250 кг шлаки гомогенизируются, и их вязкость стабилизируется примерно на одинаковом уровне, что исключает необходимость добавлять плавиковый шпат, так как случаев резкого повышения вязкости шлаков нет. Снижение гетерогенности шлака происходит вследствие увеличения содержания Al_2O_3 , который повышает растворимость CaO . Рафинирующие свойства шлака при этом, как показала практика, даже увеличиваются, что дает возможность снизить продолжительность обработки и тем самым дополнительно повысить стойкость огнеупоров.

Важным фактором эффективности Al_2O_3 является влияние на поверхностное натяжение шлака. Отмечалось, что увеличение содержания в нем Al_2O_3 приводит к повышению поверхностного натяжения и натяжения на границе с металлом, т. е. глиноземистые шлаки хуже смачивают огнеупоры и сталь (рис. 6) [7–11]. Это приводит к тому, что глиноземистый шлак слабее пропитывает и разрушает огнеупор, а также к тому, что капли шлака меньше запутываются в стали, а капли стали в шлаке. Снижается содержание в шлаке вредных оксидных включений и уменьшаются потери металла в виде его капель в шлаке.

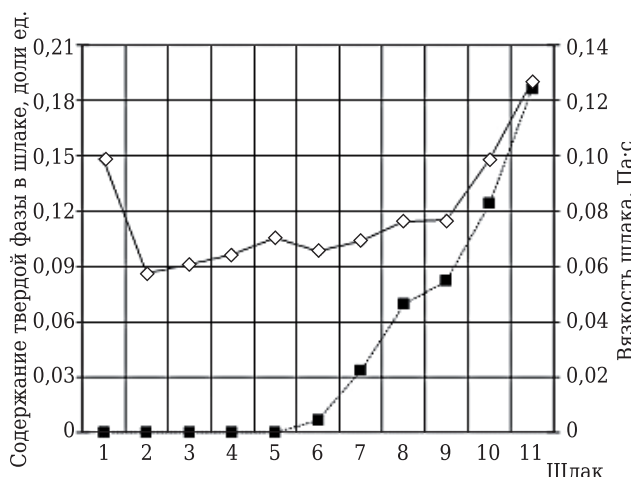


Рис. 4. Степень гетерогенности и вязкость исходных ковшевых шлаков 1–11: ■ — содержание твердой фазы в шлаке; ◇ — вязкость шлака

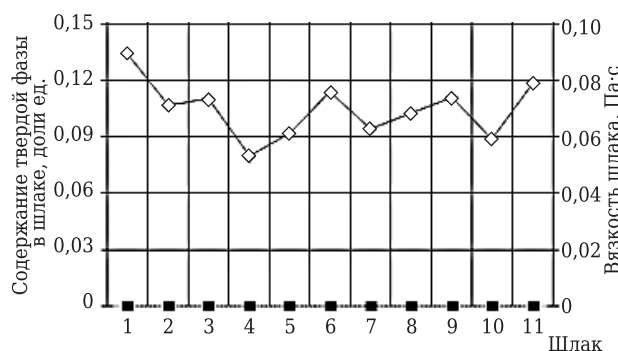


Рис. 5. Степень гетерогенности и вязкость исходных ковшевых шлаков при добавке в ковш 250 кг флюса: ■ — содержание твердой фазы в шлаке; ◇ — вязкость шлака

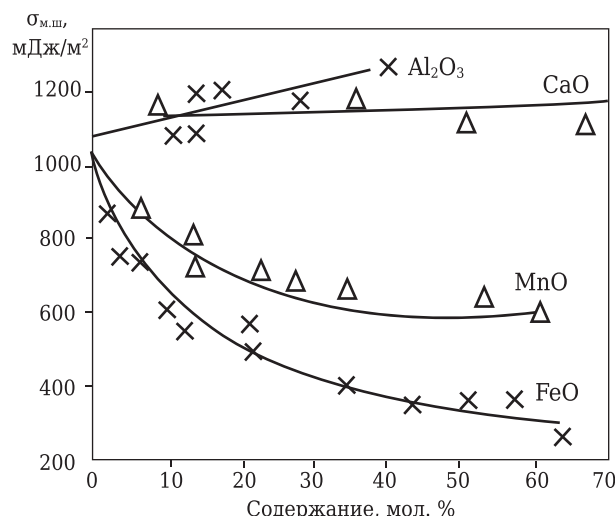


Рис. 6. Влияние отдельных компонентов на межфазное натяжение $\sigma_{\text{м.ш}}$ на границе шлака $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с жидким железом [9]

Поскольку часть включений представляет собой проникший в огнеупоры шлак, то, меняя состав шлака, можно влиять на их свойства. Например, раскисляя шлак флюсом (снижая содержание в нем FeO и MnO, а также повышая содержание Al_2O_3), можно значительно повысить межфазное натяжение на границе металл – включение. В результате включения будут легче отделяться от металла и удаляться из него [9]. Еще одно положительное следствие раскисления шлака алюминием — снижение плотности капель шлака. Дело в том, что FeO и MnO существенно тяжелее Al_2O_3 [10], поэтому раскисленные глиноземистые капли быстрее всплывают и удаляются из металла в шлак.

Влияние футеровки и плохо раскисленного шлака на качество стали иллюстрируется еще одним фактом. В табл. 3 представлены составы футеровки шлакового пояса в начале и конце кампании ковша [12].

Видно, что состав огнеупора изменен шлаком значительно. Причем с точки зрения качества металла наиболее опасно изменение по содержанию FeO. Футеровка, пропитанная плохо раскисленным шлаком, является окисляющей фазой для стали. Например, на рис. 7 показана зависимость растворимости кальция в стали под шлаками разной окисленности. Видно, что при наличии окисляющей фазы невозможно достичь приемлемых значений концентрации кальция [13]. Ясно, что флюс, раскисляющий шлак, позволит повысить степень усвоения модификаторов (в данном примере кальция) и качество стали.

В расчетах по взаимодействию шлака и огнеупора необходимо учитывать один малоизвестный факт. В дуговых сталеплавильных печах при толщине шлака, превышающей длину дуги, значительная часть тока проходит через шлак и тот перегревается [14–16]. Перегрев шлака на 70–100 °С превышает температуру металла, хотя местами шлак нагревается до 1800 °С [16]. Температура в зоне контакта огнеупора и шлака неизвестна.

В АКП также используется дуговой нагрев, поэтому было необходимо оценить, в каких температурных условиях существует зона контакта огнеупора и ковшевого шлака. На АКП-160 были проведены замеры температур метал-

Таблица 3. Химический состав рабочего слоя футеровки сталеразливочного ковша по шлаковому поясу [12], мас. %

Огнеупор	C	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	FeO	Прочие
Новый	5,0	—	90,0	4,0	—	—	—	1,0
После службы	—	32,2	15,9	8,5	29,6	5,9	5,4	2,5

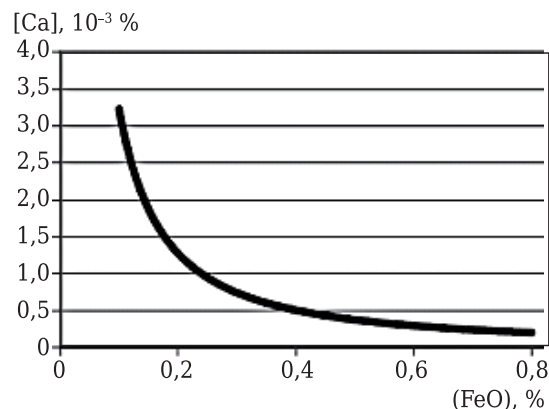


Рис. 7. Равновесное содержание кальция в стали в зависимости от окисленности шлака и гарнисажа [13]

ла и шлака вблизи электродов и на расстоянии 10 см от борта сталеразливочного ковша. Установлено, что после окончания нагрева плавки на АКП температура шлака превышает температуру металла более чем на 55 °С. Далее в течение 3 мин после нагрева металла температуры металла и шлака уравниваются. Температура шлака возле футеровки ковша меньше на 10 °С вне зависимости от периода нагрева металла. Пример температурного режима системы металл – шлак – огнеупор для группы сталей высокоуглеродистых марок представлен на рис. 8.

По-видимому, температурные условия в зоне контакта меняются от плавки к плавке в зависимости от длительности периодов нагрева металла.

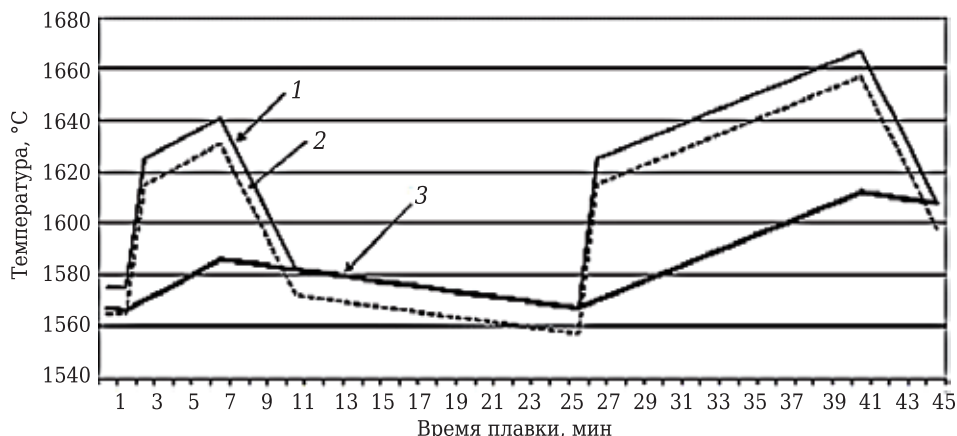


Рис. 8. Температурные режимы металла и шлака при обработке сталей высокоуглеродистых марок, подвергающихся обработке в RH-вакууматоре. Температура: 1 — шлака; 2 — шлака возле футеровки; 3 — металла

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует необходимость оптимизировать дизайн дифференцированных футеровок агрегатов внепечной обработки стали. Мероприятия, направленные на решение этой задачи, позволят в большей мере раскрыть возможности технологии наведения шлакового гарнисажа. Описаны мероприятия по внедрению эффективной дифференцированной футеровки агрегатов внепечной обработки стали в условиях ОАО ЕВРАЗ НТМК. Подобран рациональный состав ковшевого шлака с повышенным содержанием

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : уч. пособие для вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев ; 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Metallurgia, 1996. — 608 с.
2. **Метёлкин, А. А.** Оценка влияния агрессивности технологических факторов на износ алюмопериклазоуглеродистых изделий, применяемых в футеровке сталеразливочного ковша / А. А. Метёлкин, О. Ю. Шешуков, В. В. Левчук [и др.] // Сталь. — 2013. — № 4. — С. 29–31.
3. **Metelkin, A. A.** Extending the lining life in circulatory vacuum units at OAO EVRAZ NTKM / A. A. Metelkin, O. Yu. Sheshukov, I. V. Nekrasov [et al.] // Steel in Translation. — 2013. — Vol. 43, № 9. — P. 593–596
4. **Шешуков, О. Ю.** Оперативный контроль динамики окисленности и толщины шлака при обработке стали на агрегате ковш-печь / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, А. В. Сивцов [и др.] // Сталь. — 2014. — № 1. — С. 14–16
5. **Sheshukov, O. Yu.** Improving the durability and reliability of vacuum-chamber linings / O. Yu. Sheshukov, S. V. Vinogradov, E. A. Visloguzova [et al.] // Steel in Translation. — 2012. — Vol. 42, № 1. — P. 45–47.
6. **Nekrasov, I. V.** Assessing the viscosity of industrial slags / I. V. Nekrasov, O. Yu. Sheshukov, V. N. Nevidimov [et al.] // Steel in Translation. — 2012. — Vol. 42, № 4. — P. 302–304.
7. **Попель, С. И.** Теория металлургических процессов : уч. пособие для вузов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. — М. : Metallurgia, 1986. — 463 с.
8. Атлас шлаков : справ. изд. ; пер. с нем. — М. : Metallurgia, 1985. — 208 с.
9. **Поволоцкий, Д. Я.** Физико-химические основы процессов производства стали : уч. пособие для вузов / Д. Я. Поволоцкий. — Челябинск : ЮУрГУ, 2007. — 183 с.

MgO и Al_2O_3 , который способствует осаждению на алюмопериклазовых и хромитопериклазовых огнеупорах защитного шлакового гарнисажа состава $MgO \cdot Al_2O_3$.

* * *

Прикладные научные исследования (проект) проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097).

10. **Явойский, В. И.** Теория процессов производства стали : монография / В. И. Явойский. — М. : Metallurgia, 1967. — 791 с.
11. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов : монография. Ч. 2. / О. А. Есин, П. В. Гельд. — М. : Metallurgia, 1966. — 703 с.
12. **Кабатина, Ю. В.** Разработка усовершенствованной технологии обработки на агрегате «ковш-печь» стали, разливаемой на сортовых МНЛЗ : дис. ... канд. техн. наук. — Магнитогорск, 2010. — 120 с.
13. **Кузнецов, С. Н.** Исследование физико-химических особенностей формирования продуктов раскисления малоуглеродистых низкокремнистых сталей в связи с проблемами их разливаемости на сортовых МНЛЗ : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Москва, 2009. — 25 с.
14. **Sheshukov, O. Yu.** Electric characteristic of steel-making electric furnace and the process control / O. Yu. Sheshukov, I. V. Nekrasov, A. V. Syvtsov [et al.] // Applied Mechanics and Materials 268. P. 1. — 2013. — P. 1376–1379.
15. **Zuev, M. V.** Influence of intensified electrosmelting on the lining life of the DSP-135 arc furnace at OAO Severskii Trubnyi Zavod / M. V. Zuev, O. Yu. Sheshukov, A. I. Stepanov [et al.] // Steel in Translation. — 2011. — Vol. 41, № 7. — P. 599–602.
16. **Мерц, М.** Новые данные по использованию пенящего шлака при выплавке высокохромистых сталей / М. Мерц, Т. Пунер, В. Штейн [и др.] // Черные металлы. — 2006. — № 6. — С. 46–49. ■

Получено 19.03.15

© О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков, Д. К. Егизарьян, Л. А. Овчинникова, А. А. Метёлкин, И. Д. Кащеев, В. С. Цепелев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Portugal Heat Treatment Congress 2015
Conferência
Tratamentos Térmicos
Tratamentos Térmicos de Soldaduras **9 Outubro 2015**
COIMBRA
PORTUGAL

Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г.

E-mail: portugal@metalspain.com

г. Коимбра, Португалия

Д. ф.-м. н. **А. Н. Смирнов**¹, **М. Ю. Турчин**^{1(✉)}, **И. А. Савченко**¹, **А. П. Лаптев**²

¹ ФГБОУ «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

² ООО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 669.721.8'02.3

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИДЕРИТОВ БАКАЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Рассмотрены принципиальные основы технологии селективного извлечения оксида магния из высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля. Показано, что селективное извлечение оксида магния из обожженной руды (выщелачивание) возможно слабой угольной кислотой (раствор диоксида углерода в воде), если обжиг проводить в так называемых мягких условиях. Диоксид углерода, образующийся при обжиге исходной руды, может быть использован для выщелачивания. В лабораторных условиях получена высокоактивная магнезия чистотой не менее 98 %, которая имеет широкий спектр применения.

Ключевые слова: высокомагнезиальные сидериты, магнезиовюстит, магнезиоферрит, магнезия, диоксид углерода, рентгеновская дифрактометрия, «мягкий обжиг», выщелачивание.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургические предприятия Южного Урала испытывают дефицит качественного железорудного сырья. Такая ситуация сложилась вследствие того, что основные месторождения железных руд отработаны, а имеющиеся в настоящее время месторождения не являются, как правило, мономинеральными. Например, сидеритовые руды Бакальского рудного поля (Челябинская обл., запасы свыше 1 млрд т) крайне ограничено используются в доменном процессе из-за относительно низкого содержания железа (27–30 % Fe_{общ}) и высокого оксида магния (12 % и выше MgO). Разработка технологии комплексной переработки, позволяющей максимально использовать компоненты таких руд, расширит сырьевую базу металлургических предприятий Урала в отношении как железорудного сырья, так и сырья для получения различного вида огнеупоров, солей магния. Как показали наши исследования [1, 2], селективное извлечение MgO из высокомагнезиальных сидеритов позволяет получать высокоактивную магнезию (содержание MgO не менее 98 %), которая может быть использована для глубокой десульфурации стали, производства шпинелей (алюмомагнезиальных, цирконевомагнезиальных и др.), а также целого ряда солей магния: сульфата, нитрата, карбоната, фосфата, хлорида и др. Соответствующие соли могут быть использованы при производстве металлического магния.

При переработке сидеритовых руд Бакальской группы месторождений возникают значительные трудности, так как в минералогическом отношении они представляют собой изоморфную смесь карбонатов железа, магния и в небольшом количестве марганца (сидероплезит и пистомезит). Поэтому применение традиционных способов обогащения, таких как промывка, отсадка, обогащение в тяжелых суспензиях, электростатическая, магнитная сепарации и другие, которые эффективны применительно к легкообогащаемым сидеритам, неэффективны при обогащении бакальских сидеритов [3]. Для научно обоснованного выбора технологии, позволяющей получать высокоактивную магнезию из руды Бакальской группы месторождений, были проведены исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика сидеритовых руд Бакальского месторождения и технологии их переработки

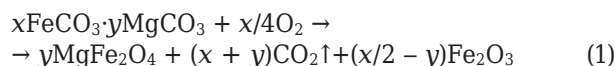
Усредненные минеральный и химический составы сидеритов Бакальского рудного поля следующие. Минеральный состав, %: сидероплезит 75–80, гидроксиды железа <1, кварц-серицитовые сланцы, диабаз 8–12, кварц, кварцит 11–12, пирит <0,1. Химический состав, мас. %: Fe 27,4, FeO 34,0, Fe₂O₃ 1,4, MgO 12,9, CaO 7,3, SiO₂ 3,2, MnO 1,1, Al₂O₃ 1,0, Δ_{тпрк} 35,9.

Применяемая в настоящее время технология переработки сводится к окислительному обжигу материала при 950–1100 °С и последующей сухой магнитной сепарации концентрата обожженного сидерита (КОС). При таком обжиге железо и маг-



М. Ю. Турчин
E-mail: mturchin@magnezit.com

ний образуют химически устойчивую шпинель магнезиоферрит $MgFe_2O_4$:



и удаление оксида магния из продукта обжига возможно только сильными минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), что экономически и экологически неприемлемо.

Проведенные нами исследования показали, что селективно извлекать оксид магния из обожженной руды (выщелачивание) можно слабой угольной кислотой (раствором диоксида углерода в воде), если обжиг проводить в так называемых мягких условиях — при отсутствии свободного кислорода и в температурном интервале 550–650 °C. При этом диоксид углерода, который образуется при диссоциации карбонатов, может быть использован для выщелачивания оксида магния из концентрата обожженного сидерита.

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что КОС, полученный в условиях мягкого обжига, в основном состоит из магнетита Fe_3O_4 , магнезиовюститита (твердый раствор $FeO-MgO$), небольшого количества периклаза и, возможно, магнезиоферрита (рис. 1)*¹. В концентрате, кроме того, присутствуют вкрапления примесных пород — кальцита, доломита, кварцита и др.

Необходимо отметить, что магнетит Fe_3O_4 ($Fe^{2+}2Fe^{3+}O_4$) и магнезиоферрит $MgFe_2O_4$ ($Mg^{2+}2Fe^{3+}O_4$) имеют идентичную кристаллическую структуру, поэтому пики на дифрактограмме будут практически идентичными. Разница между этими двумя минералами в том, что одна и та же кристаллографическая позиция в структуре занята либо Fe^{2+} , либо Mg^{2+} . Количество того или иного может меняться от 0 до 1.

Например, магнезиоферрит может иметь различное содержание Fe: $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})FeO_4$ или $(Mg_{0,5}Fe_{0,5})FeO_4$ и т. д. В зависимости от того, сколько Mg и сколько Fe содержится в данном минерале, интенсивность пиков будет немного варьировать, а позиция пиков может слегка меняться.

В случае магнезиовюститита, как показали рентгеноструктурные исследования, в составе КОС имеются твердые растворы переменного состава — от $(FeO)_{0,407}(MgO)_{0,593}$ до $(FeO)_{0,09}(MgO)_{0,91}$. Образование основных фаз при «мягком обжиге» сидероплезита можно объяснить за счет протекания реакций:



Из концентрата, полученного в условиях мягкого обжига, можно извлечь до 50 % содержащегося в нем оксида магния угольной кислотой в течение 5 ч при 20–25 °C и давлении CO_2 , равном 0,1 МПа.

С целью повышения степени извлечения оксида магния и увеличения скорости процесса его выщелачивания были изучены различные способы активации концентрата обожженного сидерита [4]. Активацию проводили после мягкого обжига и магнитной сепарации. Было установлено, что активация может быть достигнута за счет дезинтеграции в первую очередь магнезиовюститита — фазы, в которой в основном содержится оксид магния.

По данным рентгеновской дифрактометрии, до активации в КОС содержалось около 20 % магнезиовюститита состава $(FeO)_{0,407}(MgO)_{0,593}$ (рис. 2, дифрактограмма 1), а после активации в образцах присутствовала только магнезиовюстититная фаза состава $(FeO)_{0,09}(MgO)_{0,91}$ (рис. 2, дифрактограммы 2 и 3). Анализ состава образцов про-

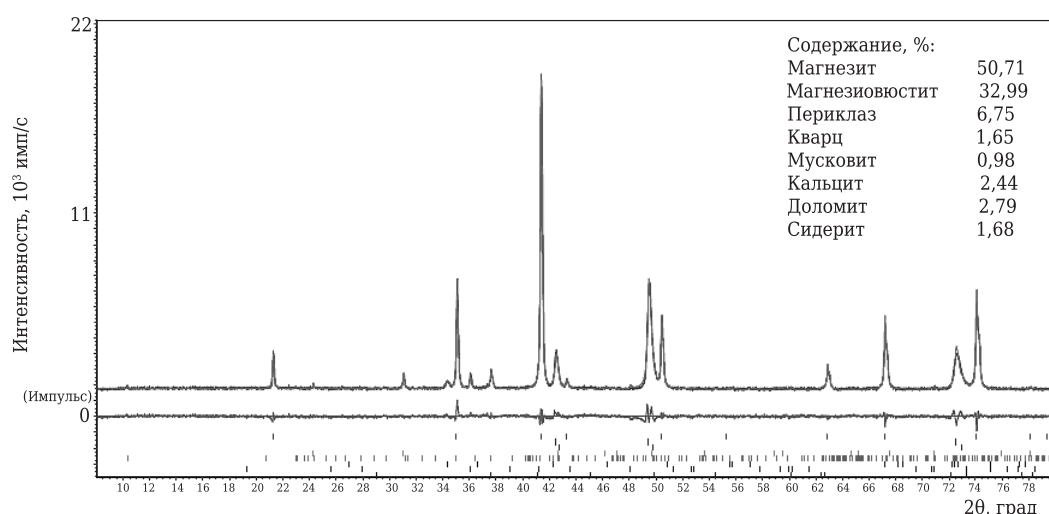


Рис. 1. Дифрактограмма КОС, полученного в условиях мягкого обжига

*¹ Количественный анализ проведен с помощью программного пакета DIFFRAC.TOPAS, версия 4.2 (дифрактометр D8 ADVANCE, лаборатория Bruker AXS, Karlsruhe, Германия, Гавриленко Полина).

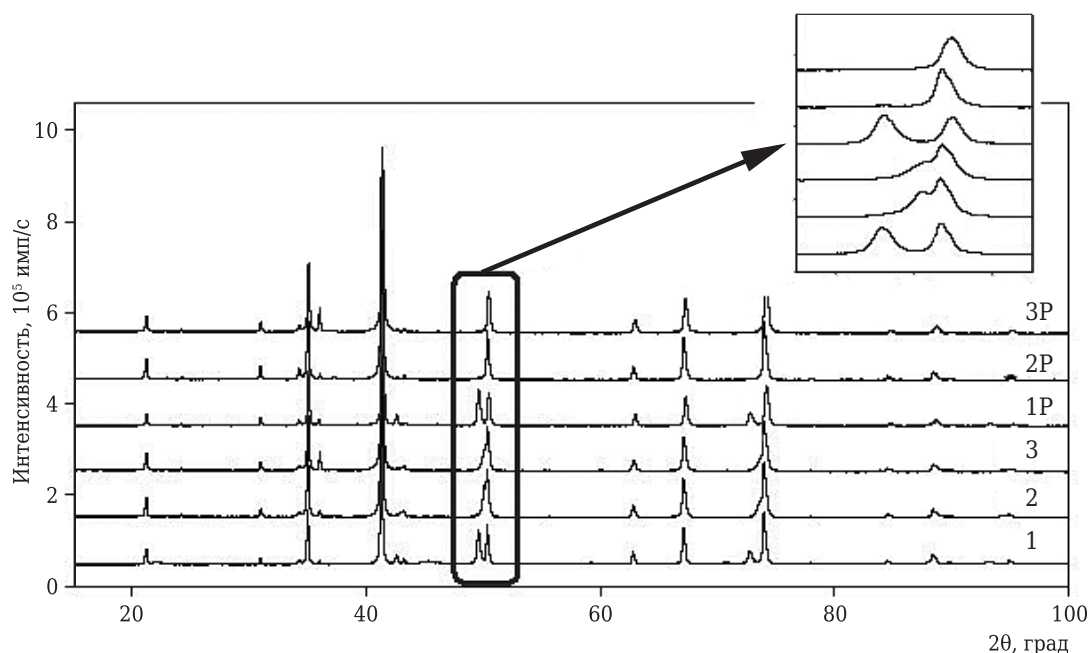


Рис. 2. Дифрактограммы КОС (1–3) и соответствующие им дифрактограммы продуктов выщелачивания (1Р–3Р)

дуктов выщелачивания, которые были получены из концентрата до активации (рис. 2, дифрактограмма 1Р) и после активации (рис. 2, дифрактограмма 2Р, 3Р), показал, что после выщелачивания угольной кислотой в образцах 2Р и 3Р полностью отсутствует магнезиевюститная фаза состава $(\text{FeO})_{0,09}(\text{MgO})_{0,91}$, а в образце 1Р магнезиевюститная фаза $(\text{FeO})_{0,407}(\text{MgO})_{0,593}$ присутствует. Это означает, что оксид магния, входящий в состав магнезиевюститной фазы $(\text{FeO})_{0,09}(\text{MgO})_{0,91}$, полностью удаляется (выщелачивается угольной кислотой), тогда как из магнезиевюstitа состава $(\text{FeO})_{0,407}(\text{MgO})_{0,593}$ он удаляется лишь частично*².

Получение магнезии и ее свойства

Как было отмечено выше, из концентрата обожженного сидерита, который не подвергался активации, угольной кислотой можно извлечь до 50 % содержащегося в нем MgO за 5 ч и более. Для увеличения скорости и полноты выщелачивания нами были разработаны различные методы активации, позволяющие дезинтегрировать фазу магнезиевюstitа, что приводит к увеличению содержания фазы свободного периклаза. Активация обожженного материала позволяет увеличить степень извлечения MgO до 70 %, при этом продолжительность процесса уменьшается до 1 ч при тех же давлении и температуре. В процессе выщелачивания MgO переходит в раствор в форме растворимого бикарбоната магния:



*² Исследования были выполнены на дифрактометре MiniFlex (Rigaku Corporation, Application Laboratories, Tokyo, Bing Yue).

а все остальные компоненты остаются в твердой фазе (оксид кальция переходит в раствор в незначительном количестве). Раствор отделяют от твердой фазы и нагревают до 80–90 °С, после чего из него выпадает нерастворимый карбонат $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Прокаливание карбоната при температуре выше 650 °С приводит к получению высокоактивной магнезии чистотой не менее 98 %.

Степень извлечения оксида магния из обожженного и активированного концентрата обожженного сидерита в зависимости от времени выщелачивания при соотношении твердое : жидкое = 1 : 15, температуре 22 °С, $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа, крупности частиц $\leq 0,2$ мм и составе сырой руды, приведенном выше, следующая:

Продолжительность выщелачивания, мин.....	10	20	30	40	50	60	70	80
Степень извлечения, %.....	27	46	59	64	69	70	71	71

При продолжительности выщелачивания 40–60 мин степень извлечения MgO из обожженного и активированного концентрата 64–70 %. Продолжительность выщелачивания более 60 мин нецелесообразна, так как не приводит к увеличению доли извлечения MgO; при времени выщелачивания менее 40 мин заметно снижается доля извлеченного оксида магния. Состав и свойства селективно извлекаемого из высокомагнезиальных сидеритов оксида магния позволяют рекомендовать его для широкого применения в различных отраслях промышленности. Состав магнезии, мас. %: MgO 98,5, CaO 0,83, SiO₂ 0,12, MnO 0,05, Fe₂O₃ 0,09, $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,2. Активность магнезии по лимонному числу 63 с, насыпная плотность 0,569 г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены принципиальные основы технологии селективного извлечения оксида магния из высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля. Установлено, что селективное извлечение оксида магния из обожженной руды (выщелачивание) возможно слабой угольной кислотой, если

Библиографический список

1. **Klochkovskii, S.** Thermodynamic and kinetic study of leaching magnesite from natural magnesites by carbon dioxide / S. Klochkovskii, A. Smirnov, U. Shabalina // Defect and Diffusion Forum. — 2011. — Vol. 309/310. — P. 261–264.

2. **Клочковский, С. П.** Кинетика выщелачивания оксида магния из продуктов обжига высокомагнезиальных сидеритов / С. П. Клочковский, А. Н. Смирнов, А. П. Лаптев // Теория и технология металлургического производства : межрег. сб. науч. тр. — Магнитогорск, 2012. — Вып. 12. — С. 117–120.

обжиг проводить в так называемых мягких условиях. Диоксид углерода, образующийся при обжиге исходной руды, может быть использован для выщелачивания. В лабораторных условиях получена высокоактивная магнезия, чистотой не менее 98 %, которая может иметь широкий спектр применения.

3. **Леонтьев, Л. И.** Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л. И. Леонтьев, Н. А. Ватолин, С. А. Шаврин [и др.]. — М. : Металлургия, 1997. — 432 с.

4. **Пат. 2536618 РФ.** Способ переработки сидеритовых руд (варианты) / Колокольцев В. М., Клочковский С. П., Смирнов А. Н. — № 2013122827/02 ; заявл. 17.05.13 ; опубл. 27.12.14. ■

Получено 24.02.15

© А. Н. Смирнов, М. Ю. Турчин,
И. А. Савченко, А. П. Лаптев, 2015 г.

Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский**¹ (✉), **П. В. Дякин**², д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**³

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

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

³ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.12.001.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС.

Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент

Охарактеризованы химический состав, физико-механические характеристики, минеральный состав и кристаллографические свойства высокоглиноземистых бокситов (преимущественно китайских) применительно к производству огнеупоров, получаемых по ВКВС-технологии. Разработана технология получения ВКВС композиционного состава (боксит + высокодисперсное кварцевое стекло — ВДКС) и огнеупоров на их основе с повышенными термомеханическими свойствами.

Ключевые слова: боксит, корунд, вторичный муллит, ВКВС, ВДКС, кремнеземистый модуль, муллитообразование, минеральный состав, температура деформации под нагрузкой.

За последние два десятилетия проведено довольно много как исследовательских, так технологических разработок, показавших перспективность применения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) алюмосиликатного или высокоглиноземистого состава для получения довольно многих типов формованных и

неформованных огнеупоров [1–11]. На основе этих разработок в ОАО «Динур» в конце 90-х годов прошлого века с преимущественным применением высокоглиноземистых китайских бокситов организовано широкомасштабное промышленное производство рентабельных для производителя и высокоэффективных для потребителя огнеупоров не только в системе $Al_2O_3-SiO_2$, но и в системах $Al_2O_3-SiO_2-SiC$, $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ [1, 2, 4, 6, 12–17]. Между тем, по мнению авторов, возможности рассматриваемого в настоящей статье использования ВКВС в технологии прежде всего высокоглиноземистых огнеупоров могут быть существенно расширены.



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

Согласно отечественной классификации по химико-минеральному составу к высокоглиноземистым относятся огнеупоры, содержащие более 45 % Al_2O_3 . В этой группе выделяют огнеупоры муллитокремнеземистые (45–62 % Al_2O_3), муллитовые (62–72 % Al_2O_3), муллитокорундовые (72–90 % Al_2O_3) и корундовые (>90 % Al_2O_3) [18]. При этом огнеупорной основой высокоглиноземистых огнеупоров являются муллит и корунд в различных соотношениях. Согласно классификации, принятой в ФРГ, высокоглиноземистые огнеупоры с преимущественным содержанием боксита (В) по содержанию Al_2O_3 разделены на марки: В85; В80; В70 [19, с. 60].

Несмотря на существенное уменьшение в последнее десятилетие производства и потребления dinasовых и шамотных огнеупоров, высокотемпературные материалы в системе SiO_2 – Al_2O_3 по-прежнему актуальны. И обусловлено это не только ростом производства высокоглиноземистых изделий взамен шамотных, но и тем обстоятельством, что около 70 % мирового производства неформованных огнеупоров, и прежде всего бетонов и торкрет-масс, относятся к классу высокоглиноземистых или корундовых [1, 18–23]. Между тем доля неформованных огнеупоров в их общем балансе в ведущих странах достигла 50–60 % [1, 19, 20]. При этом достаточно часто основным сырьем для производства неформованных огнеупоров служат огнеупорные высокоглиноземистые бокситы.

Высокоглиноземистые бокситы и процесс муллитобразования в материалах на их основе

Бокситы — осадочные горные породы, состоящие в основном из гидратов глинозема — гидрбисита (гидраргиллита) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и диаспора (бемита) $\text{AlO}(\text{OH})$ и содержащие в различных пропорциях другие компоненты — кварц, каолинит, рутил (TiO_2), слюду и гематит (Fe_2O_3) [4, 21, 24]. Первич-

ной технологической операцией в схеме производства огнеупоров на основе боксита является их высокотемпературный обжиг, осуществляемый как в шахтных, так и во вращающихся печах при 1500–1600 °С. В зависимости от химического состава и расположения месторождений из исходных бокситов при обжиге удаляется от 10 до 30 % связанной (конституционной) воды [21]. Применительно к технологии огнеупоров избыточные ресурсы высокоглиноземистых бокситов находятся в Китае и Южной Америке [21].

В процессе разработки технологии получения ВКВС на начальной стадии опытов был изучен китайский боксит марки MID D (провинция Шанси), обожженный в шахтных печах [4]. Как следует из табл. 1, 2, различные разновидности его проб характеризуются существенными различиями химического и минерального составов. Это обусловлено как неоднородностью исходных пород боксита, так и неравномерностью температур при его обжиге. Из табл. 1 следует, что разница по содержанию основных оксидов — Al_2O_3 и SiO_2 достигает 4,5 и 4,0 % соответственно. Столь же существенная разница характерна для их минерального состава — разница по содержанию Al_2O_3 составляет 10 %, а по муллиту различие трехкратное (см. табл. 2). В связи с изложенным исходный боксит подвергается усреднению, и поэтому в химическом составе ВКВС представлены средние значения содержания оксидов (см. табл. 1). При этом установлено, что самое отрицательное влияние на процесс получения ВКВС боксита оказывает повышенное содержание Fe_2O_3 . Так, увеличение его содержания с 1,0–1,5 до 2,5 % приводило к двукратному замедлению процесса измельчения и такому же росту вязкости [7].

В связи с изложенным в дальнейшем для получения ВКВС применяли более качественный китайский боксит марки Rota HD, боксит марки MID D использовали в качестве заполнителя [1, 2, 8, 12, 13].

Следует отметить, что минеральный состав валовых проб поставляемого из Китая бокситового шамота (БШ) обеих марок в целом аналогичен и

Таблица 1. Химический состав и физико-механические свойства боксита

Показатели	Образец			
	желтый	серый	черный	усредненный (ВКВС)
Массовая доля, %:				
Al_2O_3	89,20	85,70	90,20	87,70
SiO_2	3,47	7,45	3,80	5,49
Fe_2O_3	1,64	2,46	1,20	1,17
CaO	0,28	Следы		0,52
MgO	0,50	3,84	1,66	0,85
Na_2O	Сл.	0,006	0,12	0,10
K_2O	«	0,58	0,10	0,15
Открытая пористость, %	11–15	15–20	5,0–7,5	–
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,155	2,99	3,42	–
Предел прочности при сжатии, МПа	55–60	45	50	–

Таблица 2. Минеральный состав и кристаллографические свойства бокситов

Показатели	Образец		
	желтый	серый	черный
Состав, %:			
корунд α - Al_2O_3	85	75	85
муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3–5	7–10	2–3
стеклофаза $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$	3–5	3–6	3–5
титанит CaTiSiO_5	3–4	8–10	–
рутил TiO_2	<1	1–1,6	1–2
псевдобрукит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}_5$	–	–	5–7
Средний размер кристаллов корунда, мкм	15×5	45×15	80×3
Средний размер пор, мкм	3–10	10–50	30–100
Твердость по шкале Мооса	8,5–8,9	8,0–8,5	7,5–8,5

представлен в основном корундом. К числу второстепенных по содержанию компонентов относятся муллит, титансодержащие соединения (тиалит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и рутил TiO_2), гематит Fe_2O_3 и алюмосиликатное стекло $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (содержание SiO_2 65–70 %), $\text{R}_2\text{O} - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, $\text{RO} - (\text{CaO} + \text{MgO})$. Почти все минералы (кроме стеклофазы) являются тугоплавкими с температурой плавления, °С: корунд 2050, муллит 1910, тиалит 1860, рутил 1870, гематит 1565 [24].

В настоящее время Китай поставляет БШ четырех фракций: <1, 1–3, 3–6 и 6–15 мм. Каждая партия сырья на заводе подвергается приемным испытаниям, включающим определение химического и минерального составов, кажущейся плотности, открытой пористости и других свойств. В связи с отрицательным влиянием стеклофазы на качество шамота в каждой фракции обязательно определяют количество аморфного вещества.

Применяемый для получения ВКВС боксит марки Rota XD, поставляемый в виде БШ, характеризуется повышенным содержанием Al_2O_3 и пониженной пористостью, а также повышенной кажущейся плотностью в куске ρ_k . По данным статистической обработки физико-химических показателей боксита многих партий, полученным в ОАО «Динур» в 2014 г. (общая масса 3500 т), на рис. 1 в виде гистограмм охарактеризованы содержание в них Al_2O_3 , SiO_2 и кажущаяся плотность.

Содержание Al_2O_3 в боксите может колебаться в пределах 88–91 %. При этом наиболее вероятны значения 89–89,5 и 90–91 % (24 и 19,5 % соответственно). Содержание SiO_2 может изменяться в значительно большем интервале (от 3 до 6,5 %), преимущественный интервал 45 % находится в области 5,0–5,5 %.

Важным качественным показателем, характеризующим степень спекания боксита, является его кажущаяся плотность, которая находится в пределах 3,20–3,40 г/см³ с преобладающим (около 60 %) значением 3,25–3,30 г/см³. При этом открытая пористость боксита находится в пределах 4–5 %, истинная плотность в зависимости от содержания Al_2O_3 и фазового состава может колебаться в пределах 3,65–3,80 г/см³.

С точки зрения температуры спекания материалов на основе боксита важным является содержание в нем TiO_2 и Fe_2O_3 . В зависимости от поставщика боксита из Китая содержание TiO_2 в одном случае находится в пределах 2,0–2,05, в других — 3,5–4,0 %. Содержание Fe_2O_3 находится преимущественно в интервале 1,3–1,8 %. Суммарное содержание в бокситах Rota HD щелочных (R_2O) и щелочно-земельных оксидов ($\text{MgO} + \text{CaO}$) в основном находится в пределах 0,5–0,8 %.

В качестве огнеупорного заполнителя формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС боксита применяют боксит марки MID D различной зернистости, который отличается от боксита Rota XD содержанием основных оксидов и плот-

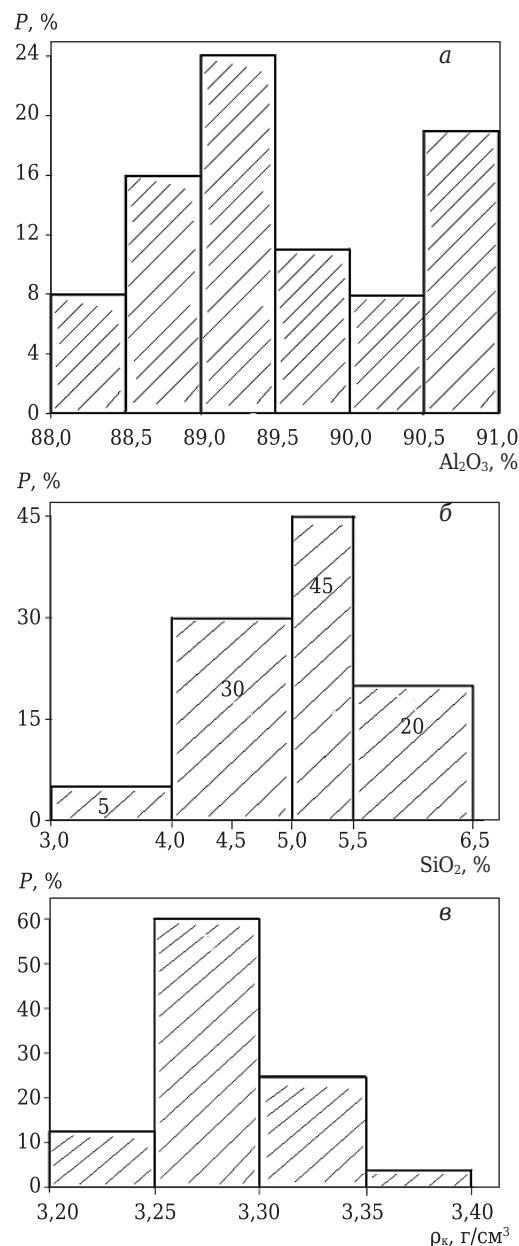


Рис. 1. Гистограммы, характеризующие содержание Al_2O_3 (а), SiO_2 (б) и кажущуюся плотность ρ_k (в) в куске обожженного боксита

ностью (пористостью). Содержание Al_2O_3 заметно ниже и преимущественно находится в интервале 87,4–88,4 %, SiO_2 — существенно выше и, как правило, составляет 6–8 %. Содержание TiO_2 в боксите MID D 1,2–1,5 %, что в 1,5–2,0 раза ниже, чем в боксите Rota XD. Кажущаяся плотность бокситов этого вида заметно ниже и составляет 3,14–3,20 г/см³. При этом открытая пористость может достигать 8–10 %, что вызывает необходимость повышения исходной влажности огнеупорных масс с применением заполнителей из боксита этого типа.

Характерной особенностью китайского БШ является различная окраска зерен: черная, коричневая, серая, бежевая, белая, часто с сочетанием этих тонов даже в пределах одного зерна. В результате минерально-петрографических исследований

многочисленных проб боксита обеих марок установлено, что фактически каждое зерно БШ имеет собственный, но переменный вещественный состав, крайне неоднородную микроструктуру и резко различающуюся пористую структуру. Суммарная (открытая + закрытая) пористость зерен различной окраски колеблется от 2–4 до 15–17 %.

Как показала микроскопия, интенсивность темной окраски зерен обусловлена не только содержанием оксидов-хромофоров FeO, Fe₂O₃, TiO₂, но и температурой обжига сырья, а также составом газовой среды в процессе термообработки в Китае. Наиболее плотную и крупнокристаллическую микроструктуру имеют зерна темного цвета, особенно в БШ марки Rota HD. Минеральный состав различно окрашенных зерен варьируется в широких пределах: от муллитового (70–75 % Al₂O₃) до почти корундового (93–95 % Al₂O₃). Муллитовые зерна, как правило, имеют более светлую окраску, небольшое содержание Fe₂O₃ и TiO₂, плотную микроструктуру (пористость не более 5 %), Корундовые зерна не содержат муллита, их минеральный состав представлен корундом (до 96 %), стеклофазой (до 6 %) и гематитом (до 3 %). Нормативной документацией содержание стеклофазы в валовых пробах ограничено 5 % [24].

В обеих марках БШ преобладают зерна, состоящие в основном из корунда с содержанием муллита 2–25 % и примесных минералов 1–10 %. Непостоянство минерального состава, микроструктуры, пористости зерен БШ оказывает негативное влияние на ряд физико-химических свойств высокоглиноземистых огнеупоров, особенно на шлакоустойчивость, так как скорость растворения муллита в основном шлаке примерно в 3 раза больше, чем у корунда идентичной кристаллической микроструктуры и пористости. Значительная фазовая и структурная гетерогенность зерен БШ обусловлена геологией китайских месторождений боксита, а также технологией переработки сырья, в частности отсутствием необходимого усреднения перед обжигом во вращающихся и шахтных печах.

В результате детального анализа свойств отечественных и зарубежных бокситов в статье [25] сделан вывод о том, что отрицательное воздействие примесных оксидов на высокотемпературные свойства бокситов снижается в ряду: Na₂O + K₂O, FeO, CaO, MgO, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂. В зависимости от валентности железа в примесных оксидах температура появления расплава в бокситах колеблется в пределах 1070–1390 °С. Температура эвтектики имеет минимальное значение при наличии оксида железа в виде FeO. Температура плавления бокситов варьируется в широких пределах. В зависимости от содержания и состава примесных компонентов $T_{пл} = 1480 \div 1945$ °С.

В 2014 г. в Китае выпущены опытные партии так называемого синтетического боксита, технология которого включает операцию усреднения сырья [24]. Как показало материаловедческое из-

учение, синтетический боксит представляет собой спеченные гранулы, которые получены из тонкомолотого сырья. В отличие от кусковой традиционной технологии гранульная, несомненно, более прогрессивна, так как гранулы хорошо обожженного БШ имеют практически постоянные химический и минеральный составы, однородную микроструктуру и одинаковую пористость. Следовательно, усреднение сырья позволяет получить гомогенную микроструктуру БШ, что положительно влияет на свойства огнеупоров, в которых сырье используется в качестве заполнителя (фракция 3–15 мм).

С точки зрения потенциального ресурса образования вторичного муллита в материалах на основе бокситов весьма показательным является соотношение Al₂O₃/SiO₂ (кремнеземистый модуль). Для его оценки на рис. 2 как результат статистической обработки химических составов многих партий бокситов двух типов показаны области зависимости содержания в них SiO₂ от Al₂O₃.

Несмотря на значительный разброс данных, видно, что содержание SiO₂ в боксите, как правило, тем выше, чем ниже содержание в нем Al₂O₃. Для бокситов марки Rota HD кремнеземистый модуль преимущественно находится в весьма широком интервале (15–26), для боксита MID D интервал составляет 12–14. Если учесть, что молярное соотношение оксидов Al₂O₃/SiO₂ для муллита 2,55, то становится очевидным, что в материалах на основе бокситов преобладающей фазой будет корунд при относительно низком содержании муллита. При этом следует учитывать, что определенная доля SiO₂ входит в состав стеклофазы. Между тем образование вторичного муллита в процессе обжига изделий или при службе бетонов на основе боксита оказывает значительное влияние на их термомеханические и эксплуатационные характеристики [1, 2, 12, 13, 17].

В связи с изложенным выше несомненный интерес представляют исследования бразильских специалистов, опубликованные в 1999 г. [21]. Ими изучена и сопоставлена целая серия известных марок обожженного боксита — бразильского, гайанского и трех китайских — двух из провинции Гуйчжоу и одного из Шанси. Содержание Al₂O₃ в изученных бокситах находилось в пределах

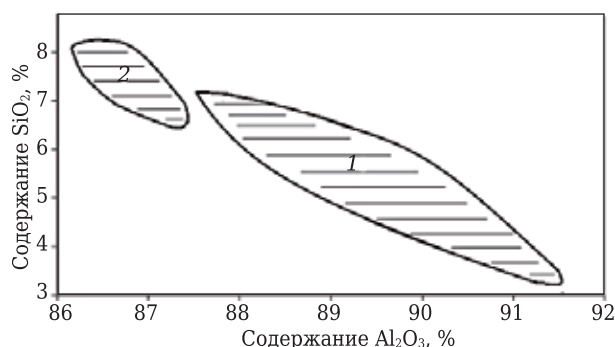


Рис. 2. Области зависимости количества SiO₂ от содержания Al₂O₃ в бокситах Rota HD (1) и MID D (2)

85,6–90,07 %, SiO_2 3,17–10,01 %. Как видно из рис. 3, построенного по табличным данным, приведенным в работе [21], показатели истинной плотности бокситов определяются количеством в них Al_2O_3 (кривая 1). По мере повышения содержания Al_2O_3 уменьшается количество SiO_2 в боксите (кривая 2). Резкий перегиб кривых отмечается в области содержания Al_2O_3 около 90 %.

Специфическая особенность поведения изученных бокситов — сложный характер их термического расширения при нагревании, обусловленный образованием вторичного муллита. Как следует из рис. 4, на кривой зависимости линейного расширения ΔL от температуры T выделены три характерные точки. При подъеме температуры до T_{M1} отмечается обычное тепловое расширение, определяемое температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) боксита. После повышения температуры выше точки T_{M1} протекает процесс спекания, сопровождаемый усадкой до значения T_{M3} . В дальнейшем происходит процесс муллитобразования, сопровождаемый объемным или линейным ростом от L_3 до L_2 . Точке T_{M2} соответствует максимальная температура образования вторичного муллита. Дальнейший рост температуры выше точки T_{M2} сопровождается усадкой материала, в котором содержится вторичный муллит (область IV).

Чем выше температура, соответствующая точке T_{M2} , тем выше температура деформации материала под нагрузкой T_g (см. рис. 4). В связи с рассмотренной закономерностью весьма актуален анализ факторов, определяющих температурный интервал вторичного муллитобразования, а соответственно, и термомеханические свойства огнеупоров на основе бокситов различных разновидностей. В этом аспекте весьма важные данные опубликованы в статье [21]. Установлено, что значение максимальной температуры вторичной муллитизации T_{M2} (см. рис. 4) преимущественно определяется суммарным содержанием в исходном боксите щелочных и щелочно-земельных оксидов (Na_2O , K_2O , MgO и CaO). Показано, что независимо от содержания Al_2O_3 в исходном боксите с повышением суммы щелочных оксидов температура T_{M2} снижается. Так, для бразильского боксита, содержащего 85,6 % Al_2O_3 , 10,01 % SiO_2 и всего лишь 0,05 % щелочных оксидов, $T_{M2} = 1630$ °С, для китайского боксита (Гуйчжоу), содержащего 89,65 % Al_2O_3 , но многократно больше (0,7 %) щелочных оксидов, значение T_{M2} понижается до 1540 °С.

В случае повышения содержания щелочных оксидов до 1,7 % значение T_{M2} падает до 1370 °С [21, рис. 8]. Такая существенная разница обусловлена тем, что в бокситах с повышенным содержанием щелочей стеклофаза вследствие образования значительного объема ее частично компенсирует то давление в системе, которое вызвано объемным ростом при образовании вторичного муллита. Известно, что щелочные сое-

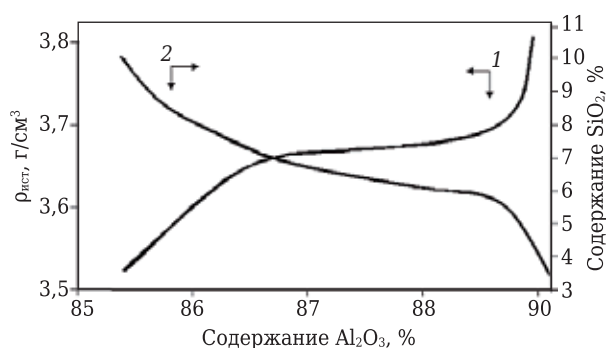


Рис. 3. Влияние содержания Al_2O_3 в обожженных бокситах на их истинную плотность $\rho_{\text{ист}}$ (1) и содержание SiO_2 (2)

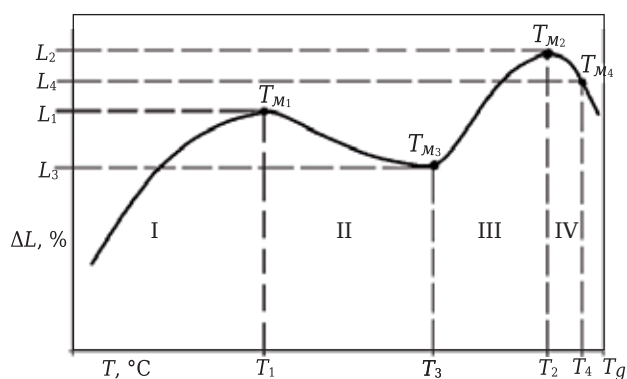


Рис. 4. Общий характер зависимости относительного изменения линейных размеров образцов на основе боксита от температуры нагрева, область: I — роста, определяемая ТКЛР; II — усадки материала за счет спекания; III — температур образования вторичного муллита; IV — температур начальной стадии деформации

динения могут образовывать расплавы даже при температурах около 1000 °С [21]. Это и определяет понижение температуры T_{M2} , а соответственно, и ухудшает термомеханические свойства огнеупоров. Если существенное содержание щелочных оксидов в бразильских и гайанских бокситах, согласно [21], составляет 0,05 %, то в китайских их содержание находится в очень широких пределах — от 0,5 до 2,0 % [1, с. 616].

Вследствие этого, согласно данным [26], огнеупорные изделия или бетоны на основе китайских бокситов несмотря на высокое (86–90 %) содержание в них Al_2O_3 характеризуются относительно низкотемпературным интервалом показателей температуры деформации под нагрузкой $T_g = 1370 \div 1440$ °С. Согласно [25], низкоцементный бетон на основе боксита с содержанием 90 % Al_2O_3 имеет температуру начала размягчения под нагрузкой 1226 °С и температуры деформации, соответствующие 0,5, 1,0 и 2,0 % сжатия, равны 1372, 1397 и 1424 °С соответственно. При аналогичных зерновых составах с применением различных видов андалузита соответствующие температуры на 250–300 °С превышают эти показатели бокситовых бетонов [26, табл. 7]. Существенная разница температур деформации под

нагрузкой объяснима низкой вязкостью стеклофазы, образующейся в матрице за счет повышенного содержания щелочных оксидов. Так, суммарное содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$ в исследованном бокситовом бетоне 1,9 %.

С целью повышения термомеханических свойств огнеупоров на основе китайских бокситов проведены исследования и технологические разработки по получению гомогенизированного, или синтетического, боксита [23]. Однако и в случае применения синтетического боксита (89,7 % Al_2O_3 , 3,57 % SiO_2 , 4,0 % TiO_2 , 1,68 % Fe_2O_3) температура деформации под нагрузкой $T_g = 1440^\circ\text{C}$, что на 165°C ниже, чем для аналогичных муллитовых огнеупоров [26, табл. 2].

ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС)

Известно, что для улучшения характеристик огнеупоров в технологии как низко-, так и сверхнизкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ, СНЦОБ) высокоглиноземистого состава повсеместно применяют добавки микрокремнезема (МК) [1, 2, 19–27]. Введение 3–5 мас. % МК в огнеупорные бетоны высокоглиноземистого и корундового составов способствует их относительно низкотемпературному упрочнению вследствие муллитобразования при пониженных температурах и повышению T_g [20]. С учетом того, что вводимые добавки МК входят в состав матричной системы бетонов, их содержание в ней достигает 10–15 %. В мировой практике для этого чаще всего применяют МК Elkem Mikrosilica, производимый в Норвегии. Содержание SiO_2 в нем 96,0–97,5 %, удельная поверхность $S_{уд} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$ [27].

На первом этапе разработки набивных желобных масс [1, 4, 12] в качестве как огнеупорного заполнителя, так и матричной системы (ВКВС) использовали китайский боксит марки MID D с достаточно высокой пористостью и повышенным содержанием щелочных оксидов [1, с. 621]. Было установлено, что для огнеупоров этого состава точка перегиба (см. рис. 4, точка T_{M_2}) соответствовала температуре 1060°C , а $T_g \approx 1200^\circ\text{C}$ [12, рис. 3]. В связи с этим в наших последующих работах была поставлена и решена задача по кардинальному улучшению термомеханических и эксплуатационных характеристик различных формованных и неформованных огнеупоров на основе различных типов китайского боксита [1, 4, 8, 13, 17].

К началу работ (середина 90-х годов прошлого века) цена на китайский боксит не превышала 100 долл. США за тонну, что было в несколько раз ниже цены более чистого андалузита (59–60 % Al_2O_3 ; 38–39 % SiO_2), характеризующегося значением $T_g = 1540\div 1650^\circ\text{C}$. Задача заключалась в том, чтобы с использованием дешевого сырья (боксита) получить материалы с существенно повышенными термомеханическими, а следовательно, и эксплуатационными характеристиками. В

частности, была предпринята попытка получить из бокситов огнеупоры с T_g , аналогичной с этим показателем огнеупоров из чистого или дорогого сырья: андалузита, муллита, муллитокорунда. В соответствии с этим замыслом еще во второй половине 90-х годов прошлого века в работах [1, 4, 8, 13, 17] было предложено, исследовано и реализовано новое технологическое решение, позволившее применительно к производству всех высокоглиноземистых керамобетонов решить достаточно амбициозную задачу — на основе дешевого сырья получить высококачественные материалы.

Введение МК в состав бетонов было реализовано не только по принципиально новой технологии, но и по более эффективной [1, 2, 8, 17]. Первоначально в ВКВС муллитового или высокоглиноземистого (бокситового) состава вводили оптимальное (10–12 %) количество высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) в виде «слива» — отходов производства сталеразливочных огнеупоров, изготовленных методом центробежного литья [28]. В последующем «наработка» ВДКС осуществлялась непосредственно при мокром помоле ВКВС боксита за счет эффекта селективного измельчения [1, 2, 8]. Поэтому кварцевое стекло (10–12 %), вводимое в состав мелющей загрузки в виде тонкомолотой суспензии (50–60 % частиц менее 5 мкм), на конечной стадии помола сосредоточивалось в самых тонких (до 0,5–2,0 мкм) фракциях [1, 2, 8]. Значительная часть ВДКС при этом имела размер наночастиц ($<0,1 \text{ мкм}$). Таким образом, в отличие от МК, характеризующегося, как правило, повышенным содержанием примесей и низкой полидисперсностью, ВДКС, полученное совместным помолом, имело как повышенное содержание SiO_2 ($>99\%$), так и характеризовалось значительной полидисперсностью.

Преимущества применения добавок ВДКС, полученных непосредственно при мокром помоле ВКВС, по сравнению с обычно применяемыми добавками МК очевидны и состоят в следующем [27]:

- полидисперсность и наличие значительного содержания наночастиц в ВДКС по сравнению с МК повышает эффект микрозаполнителя, что проявляется в меньшей вязкости, дилатансии при сопоставимых концентрациях. Как показано в публикациях [6–8], для высокоглиноземистых ВКВС достижимы значения объемной концентрации C_{Vcr} 0,84–0,86 (пористость отливок из смешанных ВКВС снижается и составляет 13,5–16,0 %);

- при структурообразовании матричной системы из ВКВС, содержащих ВДКС, формируется более тонкопористая структура, так как она в значительной степени определяется присутствием в системе наночастиц;

- повышенная степень дисперсности ВДКС по сравнению с МК обеспечивает как пониженную температуру начала процесса муллитобразования в высокоглиноземистых системах, так и более низкотемпературное упрочнение материала;

– ВДКС в отличие от МК включают минимальное количество (0,20–0,30 %) нежелательных примесей (Fe_2O_3 , Na_2O и др.), содержание которых в МК достигает 0,6–1,0 %. Благодаря этому бетоны, полученные с применением ВДКС, должны характеризоваться улучшенными термомеханическими свойствами. Это предположение основывается на известных экспериментальных данных о влиянии чистоты МК на высокотемпературную прочность СНЦОБ [1, 2].

При мокром помоле ВКВС положительное влияние ультрадисперсных частиц (коллоидного компонента) состоит в том, что их присутствие обеспечивает большую скорость помола за счет «смазывающего» эффекта. На стадии мокрого помола и стабилизации (разжижения) ВКВС боксита, содержащей высокодисперсное кварцевое стекло, эффект, обусловленный наночастицами, проявляется в их гетеростабилизации основной массы частиц.

Наряду с отмеченными преимуществами при получении ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) была достигнута и основная цель — повышение термомеханических характеристик полученных на их основе керамобетонов. Эффект достигнут благодаря следующему. В процессе обжига изделий или высокотемпературной службы неформованных огнеупоров уже при 900–1100 °С за счет незначительного спекания достигается значительная прочность, при температуре выше 1200–1250 °С в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс вторичного муллитообра-

зования, сопровождающийся значительным ростом объема. Вследствие этого компенсируются обычно наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты, что обеспечивает объемостояние огнеупора. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния и их смеси) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить значение T_g до 1600–1680 °С [12, рис. 3], т. е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов, полученных с использованием чистых и дорогих исходных материалов. Весьма важен тот факт, что за счет применения ВКВС указанного состава возможно получение более качественных огнеупоров и на основе бокситов с повышенным содержанием щелочных оксидов.

Таким образом, обобщены и проанализированы данные, касающиеся химического состава и других характеристик высокоглиноземистых бокситов, для использования в технологии огнеупорных материалов. Отмечено, что большое значение для показателей их термомеханических свойств имеет процесс образования вторичного муллита. Определяющим фактором при этом является содержание в исходном боксите щелочных и щелочно-земельных оксидов. Показано, что введение в состав ВКВС боксита ВДКС способствует значительному повышению температуры деформации под нагрузкой за счет увеличения эффекта вторичного муллитобразования.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3. / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС муллита — высокодисперсная ВКВС кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов, Д. А. Добродон // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 1. — С. 2–6.
- Pivinskii, Yu. E.** Materials using high-alumina bonding slurries, properties of blended mullite — fine-ground fused silica binders / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov, D. A. Dobrodon // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 11/12. — P. 409–413.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Сравнительная оценка свойств стойкости в службе гнездовых блоков промежуточных ковшей / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, И. В. Галенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 9. — С. 33–36.
- Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Comparative evaluation of the properties and in-service durability of pocket blocks of intermediate ladles / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, I. V. Galenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 9. — P. 365–368.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Прессование огнеупоров с применением ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 3. — С. 19–23.

Pivinskii, Yu. E. Materials based on high-density ceramic binding suspensions. Pressing of refractories using bauxite-based high-density ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 3. — P. 106–110.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Оценка способов формования бокситовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 11–14.

Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Evaluation of methods for molding bauxite ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 5. — P. 180–183.

7. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. 1. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

Dobrodon, D. A. Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
9. **Пивинский, Ю. Е.** Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.
- Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum-mullite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.
10. **Пивинский, Ю. Е.** Технологические особенности получения спеченной керамики на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 1. — С. 31–38.
- Pivinskii, Yu. E.** Technology for Preparing Sintered Ceramics Based on Bauxite HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, S. S. Ordanyan [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 45, № 2. — P. 124–130.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.
- Pivinskii, Yu. E.** Pressure - molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure — induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.
12. **Гришун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
- Grischpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grischpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.
13. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
- Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use in blast – furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.
14. **Гришун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.
15. **Гришун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
16. **Гороховский, А. М.** Совершенствование огнеупоров муллитокорундового состава / А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, Г. В. Польщиков [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 11. — С. 9, 10.
17. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.
18. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет инжиниринг, 2007. — 752 с.
19. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн и др. ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
20. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры : справ. изд. В 2 т. Т. I. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
21. **Sepulveda, P.** Characterization and properties of refractory grade bauxites / P. Sepulveda, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli // Interferceram. — 1999. — Vol 48, № 6. — P. 398–406.
22. **Пенг, Х.** Влияние мелких частиц боксита и содержания цемента на эксплуатационные характеристики и высокотемпературные свойства огнеупорных бетонов на основе боксита / Х. Пенг, В. Мухр // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 7/8. — С. 60–64.
23. **Xiangchong, Z.** Refractory bauxite the next generation / Z. Xiangchong // Industrial Minerals. — 2006. — № 1. — P. 54–61.
24. **Перепелицын, В. А.** Материаловедение китайского высокоглиноземистого шамота / В. А. Перепелицын, Ю. Е. Пивинский, А. Д. Буравов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 21, 22.
25. **Перепелицын, В. А.** Вещественный состав и свойства огнеупорных бокситов / В. А. Перепелицын, И. В. Кормина, П. А. Карпец // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 66–73.
26. Применение высокообоженного андалузита в обожженных изделиях и низкоцементных бетонах // Новости черной металлургии за рубежом. — 2006. — № 3. — С. 83–86.
27. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 28–38.
- Pivinskii, Yu. E.** Nanodispers silica and some aspects of nanotechnologies in the field of silicate materials science. Part 2 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 435–443.
28. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.■

Получено 24.04.15

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
В. А. Перепелицын, 2015 г.

А. К. Морено, М. Б. Ломбарди (✉), А. Н. Сиан

Технологический центр минеральных и керамических ресурсов (CETMIC),
факультет точных наук, Национальный университет серебра, Аргентина

УДК 666.762.14.001.5

ПОЛУЧЕНИЕ И КВАНТИФИКАЦИЯ МУЛЛИТА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ПРИ 1600 °С ИЗ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ И КАЛЬЦИНИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА

Проведено исследование с целью определения необходимой продолжительности реакции при 1600 °С для получения муллита из глины с высоким содержанием каолинита (глина из провинции Ла-Риоха (исп. La Rioja) и из стехиометрической смеси с кальцинированным глиноземом марки Almatiss-A2G. Определяли химический состав сырьевых материалов, а также исследовали их методом рентгеновской дифракции (XRD) и на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Затем материалы смешивали в стехиометрическом соотношении $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и спрессовывали под давлением 100 МПа. Спрессованные образцы обжигали при 1600 °С в электропечи в течение различного времени: 0,25, 0,5, 1, 2, 3 и 5 ч. Затем определяли их плотность и пористость. Исследованием на сканирующем электронном микроскопе (SEM) и методом рентгеновской дифракции (XRD) определяли кристаллические фазы с помощью метода Ритвельда, аморфные фазы — с помощью модели Ле Байля (Le Bail model). Цель работы заключалась в определении содержания первичного и вторичного муллита и общего количества муллита.

Ключевые слова: синтетический муллит, спеченный муллит, квантификация, первичный и вторичный муллит, общее количество муллита.

ВВЕДЕНИЕ

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ широко применяется для производства высокоглиноземистых огнеупоров [1, 2]. Имеется мало сообщений об исследованиях способов получения синтетического спеченного и электроплавленного муллита высокой степени чистоты, поскольку эти материалы являются собственностью компаний, которые занимаются их производством. Однако именно это препятствие послужило стимулом для проведения научно-исследовательских работ с использованием региональных сырьевых материалов. Синтетический спеченный муллит высокой степени чистоты содержит в своем составе почти 10 % стекловидной фазы.

Большинство силикатно-глиноземистых огнеупорных материалов содержат муллит. Причем он не добавляется в них, а образуется в сырьевых материалах во время нагрева или во время службы. Поэтому систему $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ тщательно изучали [3, 4] и в составе огнеупорных глин, и в составе прочих силикатно-глиноземистых материалов.

Нами проведены исследования с целью получения муллита высокой степени чистоты из каолининовой глины и кальцинированного гли-

нозема, которые были смешаны в стехиометрической пропорции $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, спрессованы и обожжены при 1600 °С в течение различных промежутков времени — от 0,25 до 5 ч. В качестве сырьевых материалов исследовали глину и смесь глины с глиноземом, определяли плотность и пористость. Исследование проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) и рентгеновском дифрактометре (XRD). Кристаллические фазы определены методом Ритвельда, аморфные — с помощью модели Ле Байля (Le Bail model).

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования использовали каолинитовую глину из провинции Ла-Риоха (La Rioja), Аргентина, которая носит название глина Ла-Риоха (Ариоха, Arioja), и кальцинированный глинозем марки Акал (Acal). Оба материала были исследованы на химический состав и методом рентгеновской дифракции (XRD) с целью определения их химического состава и кристаллических фаз. Химический состав глины Ла-Риоха*, мас. %: SiO_2 45,90, Al_2O_3 37,00, Na_2O 0,06, K_2O 0,40, CaO 0,08, Fe_2O_3 0,77, MgO 0,12, TiO_2 0,99, прочее 1,38, потери при прокаливании 13,30.

Химический состав был определен с помощью плазменного атомно-эмиссионного спектрографа с индуктивной связью (ICP-AES). Содержание кремнезема и глинозема в этой глине благоприятно для получения муллита. Химиче-



М. Б. Ломбарди

E-mail: lombardib@cetmic.unlp.edu.ar

ский состав кальцинированного глинозема был взят из спецификации, предоставляемой поставщиком. В спецификации указано содержание Al_2O_3 99,5 % и средний зерновой состав 5 мкм. На рис. 1 представлены дифрактограммы глины Ла-Риоха и кальцинированного глинозема.

На дифрактограмме глины Ла-Риоха (см. рис. 1, а) заметны два характерных минерала в сырье из каолиновой глины: кварц и каолинит [5], причем у каолинита наблюдается пик самой большой интенсивности, у кварца — самой низкой. На дифрактограмме кальцинированного глинозема видно, что большая часть кристаллических фаз представлена $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеются следы $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Глинозем $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают в ходе процесса Байера (Bayer process), который заключается в том, что NaOH используется для извлечения алюминия из боксита [6].

Глинистое сырье содержит 96,7 % каолинита в пересчете на потери при прокаливании при 200–800 °С (результат получен методом термogrавиметрии (TG) на основании стехиометрического состава каолинита).

С учетом физических и химических результатов, полученных при исследовании сырьевых компонентов, они были смешаны в стехиометрическом соотношении. Причем конечный состав

муллита получился $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [7, 8]. Затем из смеси при одноосно приложенном давлении 100 МПа были спрессованы образцы в форме призм размером 5,0×0,8×0,8 см³. Та же процедура была проведена с глиной Ла-Риоха, образцы были изготовлены таких же геометрической формы и размеров и при таком же давлении.

Далее образцы подвергали термообработке (обжигу), чтобы произошло превращение в муллит. Обжиг проводили в трубчатой печи при 1600 °С в течение различных промежутков времени: 0,25, 0,5, 1, 2, 3 и 5 ч. Образцы оставались в печи в течение определенного времени и затем были извлечены из нее.

Для того чтобы не допустить разрушения образцов при помещении их в нагретую до 1600 °С печь, их предварительно нагревали в течение 1 ч при 800 °С, благодаря чему водяные пары, образующиеся при разложении глины, получали свободный выход.

Затем исследовали обожженные образцы: пористость и плотность определяли с помощью метода Архимеда (IRAM 12510); количество муллита, образовавшегося при данных температурах и при различных периодах их воздействия, определялось с помощью электронного растрового микроскопа (SEM), метода рентгеновской дифракции (XRD) и метода Ритвельда (количество кристаллических фаз). Муллит, полученный из глины, — первичный, полученный из смеси глины с глиноземом в ходе реакции между кальцинированным глиноземом и кремнеземом, образующимся при термическом разложении глины, — вторичный. Сумма количеств первичного и вторичного муллита образует общее количество муллита (первичный + вторичный).

Процентное содержание вторичного муллита рассчитали, вычтя количество первичного муллита, умноженное на соответствующий коэффициент разбавления (0,5187) [2, 9], из общего количества муллита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность и пористость определяли только у образцов из смеси глины с глиноземом, чтобы иметь представление о конечных свойствах муллита, полученного в ходе процесса спекания при 1600 °С. Результаты представлены в табл. 1.

По табл. 1 видно, что, за исключением первых нескольких минут, наблюдается тенденция увеличения плотности и уменьшения пористости по мере продолжения процесса теплового воздействия.

Наблюдаемое поведение можно объяснить следующим образом:

а) при температуре обжига в ходе первых минут одновременно происходят два процесса: образование муллита из глины и образование муллита в ходе вторичной муллитизации, про-

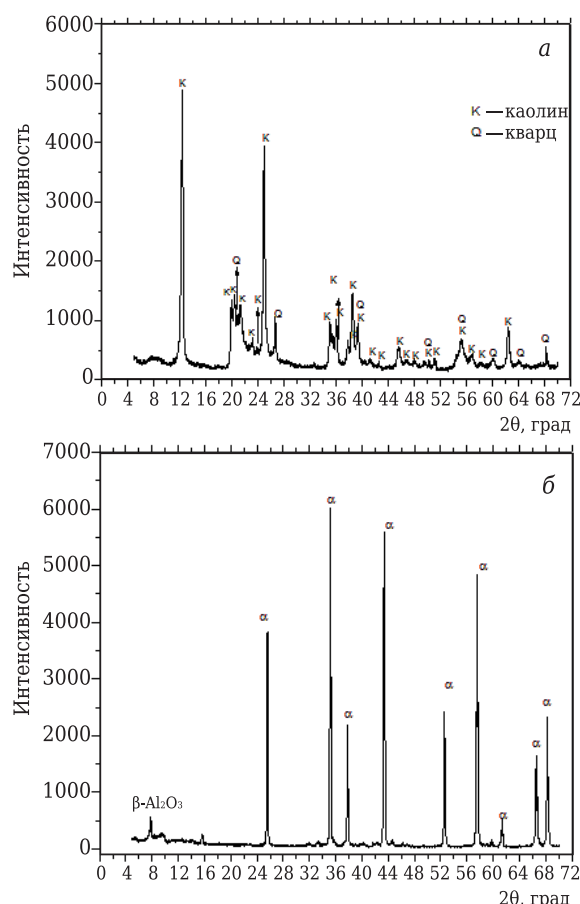


Рис. 1. Дифрактограммы ($\text{Cu K}\alpha_1$) сырьевых материалов: а — глина Ла-Риоха; б — кальцинированный глинозем

Таблица 1. Плотность и пористость образцов из смеси глины с глиноземом, обожженных при 1600 °С при различной продолжительности тепловой обработки

Показатели	Продолжительность обжига, ч					
	0,25	0,5	1	2	3	5
Плотность, г/см ³	2,24	2,19	2,21	2,28	2,31	2,34
Пористость, %	25,29	26,26	24,84	20,59	19,62	17,86

исходящей при реакции между кальцинированным глиноземом и кремнеземом, образующимися при термическом разложении глины. Причем первый процесс происходит с большей интенсивностью, чем второй, поскольку в этом случае нет диффузионных барьеров, препятствующих образованию первичного муллита;

б) в течение почти 0,5 ч (30 мин) наблюдается уменьшение плотности и увеличение пористости (относительно результатов, полученных в течение 0,25 ч (15 мин)). Это является подтверждением завершения процесса вторичной муллитизации, при которой происходит расширение объема, и процесса спекания образовавшегося материала и образующегося материала (вторичного муллита). Поскольку вторичная муллитизация доминирует, происходит уменьшение плотности и соответствующее увеличение пористости;

в) при более продолжительном воздействии, чем 0,5 ч (30 мин), процесс вторичной муллитизации заканчивается, сопровождаясь сложными процессами растворения-кристаллизации (к этому еще вернемся при обсуждении результатов исследования на рентгеновском дифрактометре), и доминирующим становится спекание, а не образование муллита, т. е. по мере увеличения продолжительности теплового воздействия наблюдается тенденция к уменьшению пористости и увеличению плотности.

Тот факт, что при воздействии в течение 5 ч (300 мин) температуры 1600 °С наблюдаются высокие показатели пористости, объясняется тем, что образцы были быстро помещены в печь. Сделано это было для проведения дальнейшего исследования кинетики процесса при различных температурах и различных периодах теплового воздействия. В результате образование и спекание муллита в смеси происходило медленнее, чем спекание аморфной фазы с высоким содержанием кремнезема, который образуется при разложении глины до реакции с глиноземом (*silicam.p. is approx. 1720 °С*, т. е. близко к температуре воздействия в ходе нашего исследования) [2, 10]. Это привело к получению системы с низкой плотностью и высокой пористостью даже при продолжительном воздействии высоких температур, что наводит на предположение о существовании значительного количества закрытых пор, образующихся при высокой скорости нагрева.

Исследование методом рентгеновской дифракции глины и стехиометрической смеси глины с глиноземом при 1600 °С

На рис. 2 представлены наложенные друг на друга графики, полученные на рентгеновском дифрактометре. Глину подвергали тепловому воздействию при 1600 °С в течение различных по продолжительности промежутков времени, стехиометрическая смесь глины и кальцинированного глинозема подвергалась воздействию при таких условиях, при которых возможно образование муллита. Причем тепловое воздействие происходило при таких же условиях, при которых обрабатывали глину.

На рис. 2, а видно, что независимо от длительности реакции присутствует только одна кристаллическая фаза — фаза муллита (первичный муллит). Благодаря свойствам используемой глины, которая почти полностью состоит из каолинита, остаточным продуктом реакции является аморфный кварц. Это заметно на графике в виде яркого фона (*high background*) и в виде четкой полосы посередине на 21,80° 2θ (в этой

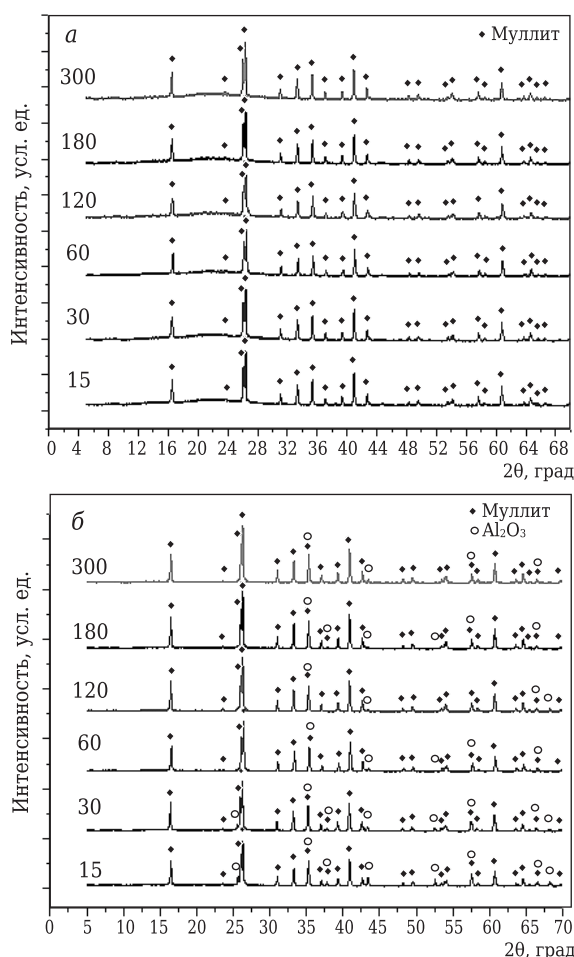


Рис. 2. Дифрактограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре (Cu K_{α1}) при 1600 °С и различных по продолжительности периодах (указаны в минутах) тепловой обработки (0,25, 0,5, 1–3 и 5 ч): а — глина; б — смесь глины и кальцинированного глинозема

позиции наблюдается максимальный по интенсивности пик кремнезема в виде кристобалита).

При рассмотрении этой серии дифрактограмм обнаруживается только муллит в виде кристаллической фазы в таких же количествах. Наличие стекловидной или аморфной фазы обнаруживается в виде широкой полосы, центрированной на $21,80^\circ 2\theta$.

На рис. 2, б, где представлены графики, полученные из смеси глины и глинозема, также обнаруживается муллит в виде главной кристаллической фазы. Визуально не видна аморфная фаза в виде полосы, центрированной на $21,80^\circ 2\theta$. Имеется очень небольшое количество кристаллического глинозема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Через 1 ч реакция была почти завершена благодаря почти полному исчезновению фазы α -глинозема. Наличие небольшого количества глинозема при различных по продолжительности периодах теплового воздействия означает, что при использовании стехиометрической смеси для образования муллита мы имеем некоторое количество стекловидной фазы, аморфно обогащенной кремнеземом, причем эта стекловидная фаза не вступает в реакцию с имеющимся глиноземом, в результате чего не происходит полного преобразования системы.

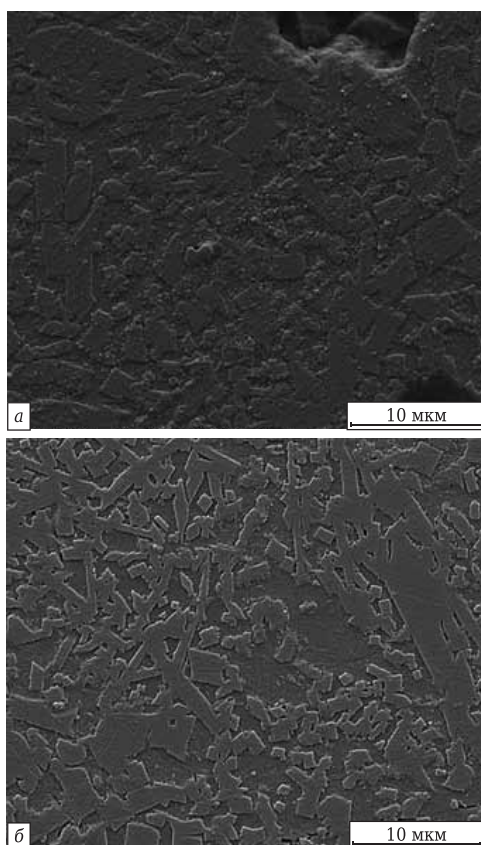


Рис. 3. Микрофотографии глины, полученные на растровом электронном микроскопе; глина была спрессована при 100 МПа и обожжена при 1600°C в течение 5 ч ($\times 8000$): а — полирование было проведено без химического травления; б — с химическим травлением 5 %-ной HF

Микроскопическое строение глины и стехиометрической смеси глины с глиноземом, кальцинированной при 1600°C

Для того чтобы понять и различить микроструктуру муллита, образовавшегося из глины, и муллита, образовавшегося при реакции стехиометрической смеси глины и кальцинированного глинозема, были спрессованы образцы под давлением 100 МПа. Образцы обожгли при 1600°C в течение 5 ч, затем провели исследование на растровом электронном микроскопе (SEM).

Чтобы удалить стекловидную и аморфную фазы, образовавшиеся во время кальцинации (эти фазы видны при исследовании на рентгеновском дифрактометре XRD), мы провели химическое травление образцов 5 %-ной фтористоводородной кислотой HF в течение 10 мин. На рис. 3 и 4 показаны упомянутые микрофотографии.

На рис. 3, а представлена микрофотография глины, которая не подвергалась химическому травлению. Заметна поверхность образовавшегося муллита (первичного) и видна аморфная фаза. Небольшой рельеф получился потому, что в процессе полирования стекловидная аморфная фаза подвергалась эрозии быстрее, чем муллит. На микрофотографии с химическим травлением (рис. 3, б) заметен четкий рельеф на муллите (первичном), потому что аморфная фаза с высоким содержанием кремнезема удалена HF.

На рис. 4, а представлена микрофотография смеси глины с глиноземом без химического травления. Заметно образование муллита в виде палочек. Видно, что верхние их части скруглены. Это зоны спекания, расположенные без определенного порядка и не имеющие одинакового размера [11]. На микрофотографии (рис. 4, б) представлен образец, химически протравленный 5 %-ной HF в течение 10 мин. Это означает, что при обработке стекловидной фазы химическим травлением «ламинарная память» смеси остается незакрытой (left uncovered the laminar memory of the mixture), что означает, что пластины муллита ложатся в виде приподнятого рельефа (представлены микрофотографии на отпрессованной поверхности).

Квантификация фаз, присутствующих в глине и стехиометрической смеси глины с глиноземом

Для определения количества кристаллических фаз на XRD, использовали метод Ритвельда [12], а для определения образовавшейся в системе аморфной фазы — модель Ле Байля. При этом ввели в программное обеспечение стекловидную фазу кремнезема с избыточными дефектами размеров кристаллитов (летучий аморфный кремнезем) [13].

В случае определения стекловидной фазы с помощью модели Ле Байля был улучшен только структурный фактор. По другим фазам были улуч-

шены структурный фактор, параметры ячейки и параметры, описывающие модель. Для улучшения фона мы оставили интенсивность на постоянном уровне — от 5 до 45°, на котором находится аморфная полоса. В остальной части дифрактограммы была улучшена интенсивность фона.

Квантификация кристаллических фаз и аморфной глины

Содержание кристаллических фаз (муллита, кварца и кристобалита) определяли с помощью метода Ритвельда, аморфных — с помощью модели Ле Байля (табл. 2).

В табл. 2 представлен состав фазы муллита (первичного), кварца и аморфной фазы, что свидетельствует об отсутствии кристобалита как кристаллической фазы, а также о том, что все показатели по мулиту у глины (59,40 %) находятся выше теоретического максимума, который может образоваться в соответствии с химическим составом SiO_2 и Al_2O_3 , хотя эти показатели находятся в пределах погрешности, возникающей при применении метода квантификации и зависящей от количества аморфной фазы, образовавшейся в системе. В системах с 10 % аморфной фазы погрешность квантификации бывает меньше.

Результаты квантификации первичного муллита при 1600 °С

На рис. 5 показано содержание первичного муллита относительно времени (по глине). Стекловидная матрица при 1600 °С более жидкая, чем у составов, содержащих глинозем (более низкая вязкость), что способствует диффузии и усиливает ее в ходе процесса растворения-кристаллизации, что подтверждает мнение о сильных колебаниях содержания муллита в зависимости от времени [11, 14].

Первичный муллит появляется в среднем через 2 ч, хотя при более высоких температурах растворимость муллита в стекловидной фазе возрастает, как и в большей части систем, в которых происходит явление растворения-кристаллизации.

По фазовой диаграмме кремнезема – глинозема [15] видно, что при увеличении содержания глинозема по сравнению с количеством кремнезема температура плавления системы снижается, а содержание жидкости по сравнению с количеством твердого вещества в аморфной матрице увеличивается, что подтверждает концепцию о разжижении системы.

Квантификация аморфной и кристаллических фаз в стехиометрической смеси глины с глиноземом

Результаты, полученные квантификацией методом Ритвельда с использованием модели Ле Байля смеси глины с глиноземом, представлены в табл. 3.

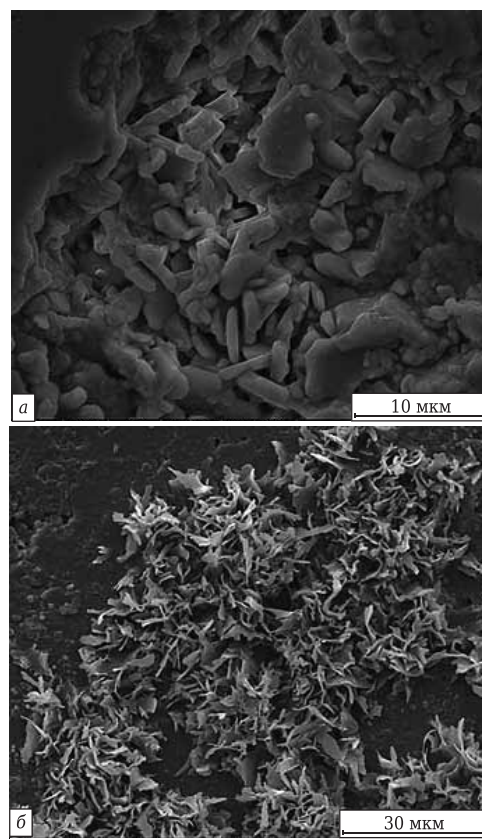


Рис. 4. Микрофотографии смеси глины с глиноземом, полученные на растровом электронном микроскопе; смесь была спрессована при 100 МПа и обожжена при 1600 °С в течение 5 ч (×8000): а — полирование было проведено без химического травления; б — с химическим травлением 5 %-ной HF. ×3000

Таблица 2. Содержание фаз в глине, обожженной при 1600 °С в течение разных по продолжительности промежутков времени

Время, ч	Содержание*, %		
	муллит (первичный)	кварц	аморфная фаза
0,25	64,98	1,03	33,99
0,50	61,28	—	38,72
1	62,78	0,81	36,41
2	61,58	1,81	36,61
3	64,40	—	35,60
5	61,62	—	38,38

* Кристобалит не обнаружен.

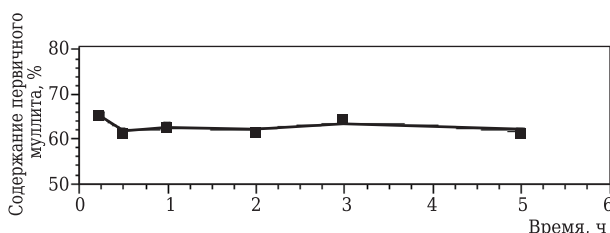


Рис. 5. Содержание первичного муллита в глине, обожженной при 1600 °С, в зависимости от времени

Таблица 3. Содержание фаз в исследуемой стехиометрической смеси глины с глиноземом после ее обжига при 1600 °С при его различной продолжительности

Время, ч	Содержание*, %			
	муллит (общий)	α -глинозем	кварц	аморфная зона
0,25	80,85	14,89	0,41	3,85
0,50	86,75	7,91	0,05	5,29
1	91,33	3,49	0,15	5,03
2	92,82	2,77	0,50	3,90
3	91,86	4,12	0,16	3,86
5	91,49	3,83	1,26	3,43

* Кристобалит не обнаружен.

В результате обжига при 1600 °С в течение 2 ч общее содержание муллита достигает примерно 92 %, количество аморфной фазы и глинозема остается неизменным плюс имеется небольшое количество кварца. В этом случае в содержании общего муллита не наблюдается значительных изменений, как это было в случае с глиной (первичный муллит). Это объясняется тем, что стекловидная фаза из обожженного глинозема была израсходована, в результате чего интенсивность процесса растворения-кристаллизации муллита в стекле снижается. Кроме того, в этом случае стекловидная фаза приобретает большую вязкость по сравнению с этим показателем стекловидной фазы глины, поэтому в ней больше глинозема, вследствие чего наблюдается более высокая огнеупорность системы.

Квантификация общего количества муллита при 1600 °С

Общее содержание образовавшегося муллита было взято из табл. 3, и на основе этих данных построена кривая зависимости процесса преобразования от времени (рис. 6).

На рис. 6 показано общее количество муллита (сумма первичного и вторичного):

- первичная муллитизация: муллит, образовавшийся из глины;

- вторичная муллитизация: муллит, образовавшийся при реакции глинозема и аморфной фазы кремнезема, находящейся в глине.

Было замечено, что процесс образования муллита при 1600 °С завершается в течение 1 ч. Затем количество получившегося муллита достигает 92 % и остается на этом уровне, 8 % приходится на аморфную фазу и прочие имеющиеся в небольшом количестве вещества. Конечные показатели

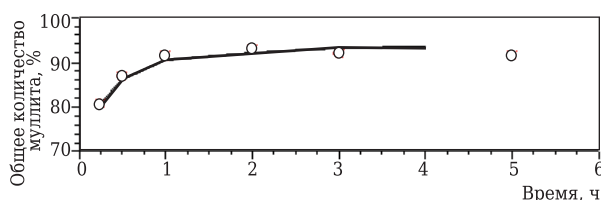


Рис. 6. Общее содержание муллита в смеси глины с глиноземом в зависимости от времени обжига при 1600 °С

почти совпадают с показателями синтетического муллита высокой степени чистоты, имеющегося на европейском рынке (91 % муллита).

Образование вторичного муллита

Содержание вторичного муллита было рассчитано по количественному составу глины (первичный муллит) и стехиометрической смеси из глины и кальцинированного глинозема (общее количество муллита), которые подвергались обжигу при 1600 °С в течение различных по продолжительности промежутков времени. Результаты, представленные в табл. 4, были получены путем вычитания содержания первичного муллита (величина была получена путем умножения величины квантификации глины на коэффициент разбавления смеси (0,5187)) из его общего количества.

В табл. 4 представлена доля первичного муллита (глина) при разбавлении кальцинированным глиноземом Al_2O_3 в зависимости от продолжительности обжига. В результате возникают явления растворения-осаждения муллита, наблюдаемые в глине в аморфной фазе с высоким содержанием кремнезема [8, 16, 17].

На рис. 7 представлено содержание вторичного муллита, образовавшегося в смеси из глины и глинозема, подвергнутой тепловому воздействию при 1600 °С в течение различных по продолжительности промежутков времени.

На рис. 7 видны небольшие колебания содержания в точке максимального по продолжительности времени обжига, хотя эти величины нахо-

Таблица 4. Содержание общего муллита, муллита, растворенного в первичной системе Al_2O_3 , и вторичного муллита, подвергнутого обжигу при 1600 °С различной продолжительности

Время обработки, ч	Содержание, %		
	общего муллита	первичного муллита (система, разбавленная Al_2O_3)	вторичного муллита (за минусом первичного муллита)
0,25	80,85	33,71	47,14
0,50	86,75	31,79	54,96
1	91,33	32,56	58,77
2	92,82	31,94	60,88
3	91,86	33,40	58,46
5	91,49	31,96	59,53

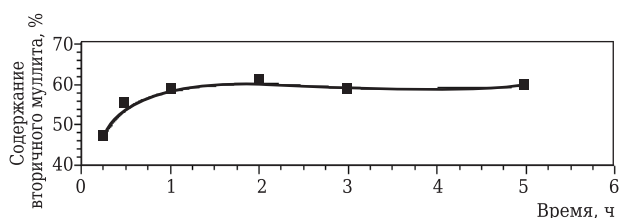


Рис. 7. Содержание вторичного муллита, образовавшегося из смеси глины с глиноземом в процессе обжига при 1600 °С в течение разного времени (общее количество муллита минус количество первичного муллита)

дятся в пределах погрешности, допустимой при использовании метода квантификации. Имеется большое количество аморфной фазы, так же как это наблюдалось в глине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы количественного анализа Ритвельда – Ле Байля (Rietveld - Le Bail) использовали для анализа фаз в системах, таких как муллит (первичный) в каолиновой глине и в смеси из глины и глинозема, которые были подвергнуты обжигу при 1600 °С в течение различного времени.

Глина (96,7 % каолинита), подвергнутая быстрому обжигу при 1600 °С, образует большое количество стекловидной фазы и содержит большее количество кремнезема и муллита (первичный муллит). Пока система остается при такой температуре, происходит процесс растворения-кристаллизации (стекла – муллита), поэтому с течением времени наблюдаются большие колебания количества образовавшегося муллита. При обжиге смеси из глины и глинозема подобные колебания сведены к минимуму благодаря снижению мобильности стекловидной матрицы

Библиографический список

1. **De Aza, A. H.** Materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_9\text{--Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al_2O_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ / A. H. de Aza, M. Moset, P. Pena // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. — 2002. — Vol. 41, № 4. — P. 361–366.
2. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite — A review / H. Schneider, J. Schreuer [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 329–344.
3. **Skoog, A. J.** Refractory of the past for the future: mullite, and its use as a bonding phase / A. J. Skoog, R. E. Moore // Ceram. Bull. — 1988. — Vol. 67. — P. 1180–1184.
4. **Villar, M. P.** Comportamiento de mullitas a alta temperatura: Estudio mediante Difracción de Rayos X / M. P. Villar, L. Gago-Duport, R. Garcia // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. — 2004. — Vol. 43. — P. 135–137.
5. **Moore, D.** X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals / D. Moore, R. Reynolds. — Oxford : Oxford University, 2002.
6. **Moore, H.** The effects of various mineralizing agents in promoting recrystallizations in mixtures of clay an alumina during firing / H. Moore, M. R. Prasad // J. Soc. Glasstechonol. — 1955. — Vol. 39, № 10. — P. 314–330.
7. **Liu Kuo-Chung.** Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α -alumina / Liu Kuo-Chung, Gareth Thornas, Caballero Angel [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1994. — Vol. 77, № 6. — P. 1545–1552.
8. **Saruhan, B.** http://www.researchgate.net/researcher/71967728_WA_Kaysser/ Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α - Al_2O_3 and amorphous SiO_2 / α - Al_2O_3 / B. Saruhan, W. Albers, H. Schneider [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 16, № 10. — P. 1075–1081.
9. **Sanchez Conde, C.** La mullita y su identificación en materiales cerámicos / C. Sanchez Conde // Boletín de la

с высоким содержанием глинозема и более высокому показателю огнеупорности.

Вторичный муллит образуется при реакции между глиноземом, содержащимся в смеси, и кремнеземом, образующимся при тепловом разложении глины. Содержание вторичного муллита было рассчитано путем вычитания количества первичного муллита, образовавшегося из глины, из общего количества муллита, образовавшегося из смеси глины и глинозема, при различных по продолжительности периодах теплового воздействия.

В результате изучения системы выявлено, что при 1600 °С (при различных по продолжительности периодах теплового воздействия) первичная муллитизация происходит почти мгновенно, а преобразование вторичного муллита достигает максимума в течение 2 ч.

Количественный анализ системы показал, что когда происходит полное преобразование, количества муллита и кристаллической фазы совпадают с показателями, которыми характеризуются имеющийся в продаже на рынке муллит подобного качества (примерно 92 % муллита и 8 % кристаллической фазы).

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. — 1996. — Vol. 5, № 1. — P. 79–106.

10. **Khalfaoui, A.** Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay / A. Khalfaoui, S. Kacim, M. Hajjaji // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26.
11. **Liu Kuo-Chung.** Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction sintering of kaolinite-alumina mixtures: in ceramics today-tomorrow's ceramics / Liu Kuo-Chung, Gareth Thornas, Caballero Angel [et al.] ; ed. by P. Vincenzini. — London : Elsevier Science Publishers, 1991. — P. 177–186.
12. **Rietveld, H. M.** A profilerefinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Crystallography. — 1969. — Vol. 2. — P. 65–71.
13. **Le Bail, A.** Modelling the silica glass structure by the Rietveld method / A. Le Bail // J. Non-Crystalline Solids. — 1995. — Vol. 183. — P. 39–42.
14. **Onike, F.** Time-temperature-transformation curves for kaolinite / F. Onike, G. D. Martin, A. C. y Dunham // Mater. Sci. Forum. — 1986. — Vol. 7. — P. 73–82.
15. **Aramaki, S.** Revised phase diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ / S. Aramaki, R. Roy // J. Amer. Ceram. Soc. — 1962. — Vol. 45. — P. 229–242.
16. **Hall, J. L.** Secondary Expansion of high-alumina refractories / J. L. Hall // J. Amer. Ceram. Soc. — 1941. — Vol. 24, № 11. — P. 349–356.
17. **McGEE Thomas y Dodd M.** Mechanism of secondary expansion of high-alumina refractories containing calcined bauxite / McGEE Thomas y Dodd M. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — Vol. 44, № 6. — P. 277–283. ■

Получено 20.11.14

© А. К. Морено, М. Б. Ломбарди, А. Н. Сиан, 2015 г.

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



К. т. н. А. В. Можжерин, к. т. н. А. П. Маргишвили,
к. т. н. В. А. Мусевич (✉), к. т. н. А. П. Дука

ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

УДК 666.762.14+666.762.2]621.746.329:66.043.1

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДИЗАЙНА И МАТЕРИАЛОВ ФУТЕРОВОК СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ*

Проведен анализ комплексного подхода к повышению стойкости и эффективности эксплуатационных характеристик футеровок сталеразливочных ковшей, выполненных из огнеупорных материалов производства ОАО БКО. Указаны основные направления совершенствования технологии и оптимизации параметров физико-химических характеристик огнеупоров, увеличения эффективности огнеупоров за счет совершенствования дизайна футеровок для повышения ресурса службы металлургических агрегатов.

Ключевые слова: огнеупорный материал, технология, сталеразливочный ковш, футеровка, дизайн, комплексная поставка, стойкость, износ, ресурс эксплуатации.

Специалисты АО БКО постоянно проводят работу по увеличению стойкости футеровок сталеразливочных ковшей различных металлургических предприятий, повышению эффективности их эксплуатационных характеристик. Для достижения необходимого ресурса службы, минимизации тепловых потерь и обеспечения необходимой температуры на кожухе теплового агрегата проводится комплекс мероприятий:

- разработка оптимального дизайна кладки, предварительный тепловой расчет с использованием прикладной программы «TermoSoft»;

- непрерывное совершенствование огнеупорных материалов для арматурной и рабочей зон футеровки. При этом для повышения стойкости рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей используются оксидоуглеродистые изделия с повышенным содержанием углерода [1], основы технологии которых в том числе были разработаны в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте под руководством проф. С. А. Суворова;

- улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств изделий;

- комплексные поставки огнеупоров;
- техническое сопровождение поставок (инжиниринг и мониторинг).

Огнеупорные материалы производства АО БКО, предназначенные для выполнения футеровок сталеразливочных ковшей, поставляются на многочисленные металлургические предприятия, среди которых ПАО «Северсталь», ОАО НЛМК, заводы Трубной метал-

лургической компании (ТМК) и Металлоинвест, ЗАО «ВМК «Красный Октябрь», ООО «ОМЗ-Спецсталь», ЗАО «МЗ «Петросталь» и многие другие [2].

Для выполнения арматурного слоя футеровки сталеразливочных ковшей разработана технология изготовления усовершенствованных огнеупоров муллитокремнеземистого состава марок КБУ и КБУ-60 с инновационным дизайном. Модернизированная технология разработана на основе высококачественных сырьевых ингредиентов и специальных добавок.

Изделия обладают улучшенными физико-химическими характеристиками, повышены их огнеупорность и термостойкость, снижена доля Fe_2O_3 , уменьшена пористость. Полученные огнеупоры максимально адаптированы к существующим условиям сталеплавильных процессов (в том числе к высокой доле плавков с использованием вакуумирования) и предназначены для максимального продления ресурса безаварийной эксплуатации арматурного слоя футеровки сталеразливочных ковшей. Пониженная теплопроводность изделий и использование эффективного теплоизоляционного слоя в совокупности приводят к снижению теплотерь в процессе эксплуатации футеровки, обеспечивается минимальная температура на кожухе сталеразливочных ковшей. Характеристики муллитокремнеземистых огнеупоров представлены в таблице.

При использовании огнеупоров внедренного дизайна (один универсальный формат изделия взамен двух) облегчается процесс кладки арматурного слоя футеровки (в том числе с использованием мертелей производства АО БКО), минимизируется общее количество швов, формируется «гладкий» слой футеровки. Оптимизированные муллитокремнеземистые изделия (рис. 1) нашли успешное серийное применение на следующих металлургических предприятиях: ПАО «Северсталь», ОАО ВТЗ, ПАО СТЗ, ОАО ЧМК, ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, ОАО НСММЗ, ОАО ОЭМК, ООО «НЛМК-Калуга» и других.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



В. А. Мусевич

E-mail: vmusevich@oaobko.ru

Технические свойства изделий марок КБУ и КБУ-60

Показатели	Марка огнеупора (ТУ 14-194-300-10 с изм. 1)	
	КБУ	КБУ-60
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	55	60
Fe ₂ O ₃ , не более	4	3
Открытая пористость, %, не более	20	19
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	35	45
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1770
Остаточные изменения размеров при нагреве при 1400 °С, %	-0,4-+1,0	-0,4-+1,0
Термостойкость, теплосмены, не менее	4	6

Грамотный подбор огнеупорных материалов для выполнения футеровок сталеразливочных ковшей по толщине кладки, разработка оптимального дизайна футеровки на основе предварительного теплового расчета с использованием прикладной программы «TermoSoft» позволяют максимально приближенно рассчитать температуру на кожухе теплового агрегата, что практически всегда подтверждается при фактическом внедрении. Пример расчета температуры на кожухе 160-т сталеразливочного ковша ПАО СТЗ представлен на рис. 2. При этом обеспечивается необходимая минимальная температура на кожухе сталеразливочных ковшей.

Для увеличения сроков и ресурса безаварийной эксплуатации сталеразливочных ковшей и общего повышения стойкости футеровок АО БКО осуществляет комплексные поставки огнеупор-

ных материалов, в том числе для вспомогательных и ремонтно-восстановительных работ. При этом внедряются различные инновационные решения, позволяющие повысить эффективность использования того или иного огнеупорного продукта. Рассмотрим примеры комплексного использования огнеупорных материалов в сталеразливочных ковшах некоторых предприятий.

400-т ковш конвертерного цеха ПАО «Северсталь»:

- пространство между верхним кольцом рабочего слоя футеровки и металлическим кожухом сталеразливочных ковшей заполняется пластичной ремонтной оборотовочной массой марки BorPlast-65;
- в арматурной футеровке выполняется комбинированная кладка из изделий ШКУ-37 в зоне стены металла и КБУ в шлаковой зоне, что позволило повысить общую стойкость контрольного слоя футеровки до уровня не менее 8 компаний;
- внедрены оксидоуглеродистые изделия оптимизированного состава и улучшенного дизайна, что обеспечило достижение средней стойкости рабочего слоя футеровки 102 плавки;
- для футеровки шлакового пояса и ремонтного комплекта используется мертель марки МПШ, в результате чего усилилось сопряжение



Рис. 1. Внешний вид оптимизированных муллитокремнеземистых изделий: а — продукция перед обжигом в туннельной печи; б — модернизированный дизайн

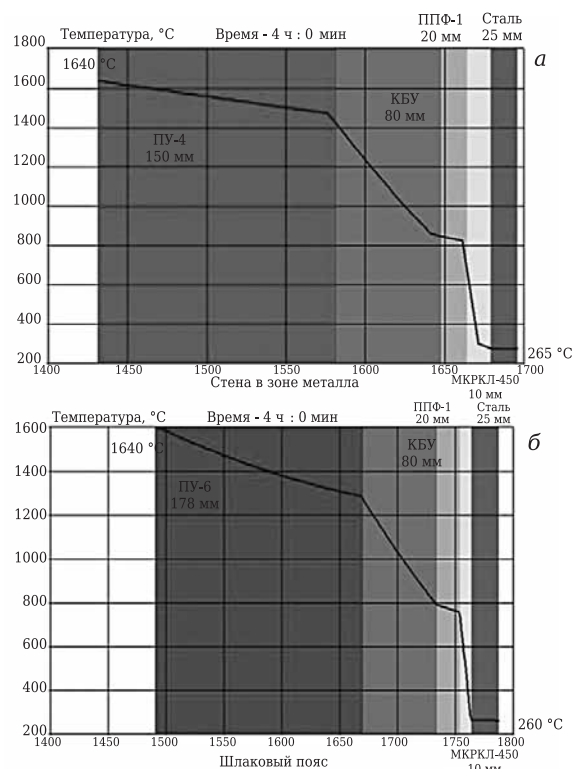


Рис. 2. Тепловой расчет рабочей футеровки 160-т ковша ПАО СТЗ: а — в зоне шлакового пояса; б — стена в зоне металла

элементов кирпичной кладки, снизилась вероятность проникновения шлака и расплава металла в узлы сопряжения между огнеупорными изделиями, исключена вероятность раскрытия швов в процессе эксплуатации футеровки.

160-т сталеразливочный ковш ОАО ВТЗ:

- комбинированная кладка в арматурном слое футеровки выполняется изделиями МКБ-75 и ШКУ-37, при этом достигнута стойкость не менее 5 кампаний и снижены удельные экономические затраты;

- внедрены оксидоуглеродистые изделия оптимизированного состава и улучшенного дизайна, что позволило обеспечить среднюю стойкость не менее 55 плавов;

- для выполнения ремонта шлакового пояса используют мертель МПШ и для восстановления зон локального износа рабочего слоя футеровки — ремонтно-восстановительную массу ПШРМ, в результате продлен ресурс стен в зоне металла, подверженных интенсивному растрескиванию и скалыванию [3].

160-т сталеразливочный ковш ПАО СТЗ:

- в арматурном слое футеровки применяют изделия КБУ-60 (один универсальный формат), кладку ведут на мертеле ММКБ-75, вследствие этого обеспечена стойкость контрольного слоя не менее 3 кампаний при постоянной доле вакуумирования более 90 %;

- для рабочей футеровки внедрены оксидоуглеродистые изделия улучшенного состава, достигнута средняя стойкость 70 плавов;

- с целью снижения удельных затрат на огнеупорные материалы проведены испытания периклазоуглеродистых изделий модернизированных форматов. Стойкость опытных изделий с экспериментальным дизайном сопоставима со стойкостью промышленно применяемых. При подготовке к эксплуатации сталеразливочного ковша с опытной футеровкой отмечены следующие преимущества опытных огнеупоров по сравнению с промышленно применяемыми: уменьшенное время выполнения рабочего слоя футеровки вследствие применения огнеупорных изделий одного формата вместо двух, облегчен процесс кладки, минимизировано общее количество швов, отсутствуют остатки при проведении футеровочных работ («неликвиды»), поскольку

ку используется один формат изделий, нет прохода металла через стыки огнеупоров во время службы.

На основе положительных результатов апробации продукции и достижения эффективности использования разработанных изделий принято решение рекомендовать и внедрять их для применения на других металлургических предприятиях.

130-т сталеразливочный ковш ЭСПЦ ОАО ЕВРАЗ ЗСМК:

- в арматурной футеровке используют изделия марки МКРКП-45 (один универсальный формат) со стойкостью не менее 500 плавов, проведена апробация изделий марки КБУ-60 инновационного дизайна, для кладки используют мертель марки ММК-72;

- рабочую футеровку выкладывают оксидоуглеродистыми изделиями оптимизированного состава и улучшенного дизайна, достигнута средняя стойкость не менее 60 плавов при различной доле вакуумирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

АО БКО — это современное, эффективное и постоянно развивающееся предприятие с богатой научно-технической базой и высококвалифицированными кадрами. Тесное сотрудничество с институтами, научными центрами и потребителями продукции комбината, а также накопленный опыт, производственные и собственные научные ресурсы предприятия позволяют своевременно выявлять пути повышения эффективности поставляемых огнеупоров.

Совместная планомерная деятельность специалистов АО БКО и потребителей его продукции по оптимизации огнеупоров и повышению стойкости узлов тепловых агрегатов приносит положительные результаты. Применение улучшенных огнеупорных материалов, обладающих оптимизированными техническими характеристиками и инновационным дизайном, позволяет АО БКО добиваться высоких показателей стойкости футеровок сталеразливочных ковшей и обеспечивать гарантируемые обязательства. Коллектив предприятия уверенно смотрит в будущее и приглашает все заинтересованные стороны к плодотворному взаимовыгодному сотрудничеству.

Библиографический список

1. **Можжжерин, А. В.** Перспективы поставок огнеупорных материалов ОАО БКО на ОАО НЛМК, совершенствование продукции и повышение эффективности металлургических процессов / А. В. Можжжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 6–9.
2. **Маргишвили, А. П.** ОАО БКО на рынке оксидоуглеродистых огнеупорных материалов / А. П. Маргишвили, А. В. Можжжерин, В. А. Мусевич [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 24–27.
3. **Можжжерин, А. В.** Эволюция дизайна и стойкости рабочей футеровки 150-т сталеразливочных ковшей

УПК ЭСПЦ ОАО ВТЗ поставок ОАО БКО / А. В. Можжжерин, В. А. Мусевич, А. П. Дука [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 1. — С. 5–14.

Mozzherin, A. V. The design and resistance evolution of 150-ton ladles lining / A. V. Mozzherin, V. A. Musevich, A. P. Duka [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 1–9. ■

Получено 01.07.15

© А. В. Можжжерин, А. П. Маргишвили,
В. А. Мусевич, А. П. Дука, 2015 г.

УДК 66.041.3-65:691.034.9

ТЕОРИЯ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЬНО-СПУСКОВЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОБЖИГА ВЕРМИКУЛИТА

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований электрических модульно-спусковых печей, рассмотрен процесс поглощения вермикулитом тепловой энергии, определены оптико-геометрические параметры модулей обжига, приведены рациональные режимные значения температуры и продолжительности обжига для вермикулитовых концентратов. Показана возможность совершенствования и построения энергосберегающих конструкций электрических модульно-спусковых печей.

Ключевые слова: вермикулит, электрическая модульно-спусковая печь, теплоусвоение, тепловое излучение, модуль обжига, коэффициент полезного действия печи, удельная энергоемкость обжига.

В широком спектре огнеупорных материалов заметное место занимают изделия на основе вспученного вермикулита. Благодаря его слоистой пористой структуре изделия отличаются высокими термоизоляционными свойствами, что создает возможность их применения для футеровки различных тепловых агрегатов. Вермикулит также является эффективным теплоизоляционным материалом, пористым наполнителем для легких бетонов, из него готовят сухие смеси, в том числе огнезащитные, применяют для звукоизоляции помещений, используют при разливе стали и т. д. [1, 2].

В 2003 г. впервые была предложена концепция электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулита [2–4], получившая развитие в течение более чем десятилетней производственной эксплуатации. Совершенствование печных агрегатов проводили как на основе эмпирического опыта, так и путем исследования аналитических моделей их рабочих процессов.

Цель выполненных исследований — анализ процесса поглощения тепловой энергии вермикулитом, определение оптико-геометрических параметров модулей обжига, выявление рациональных температурно-временных режимов обжига, КПД и удельной энергоемкости процесса обжига.

На основе электрических модульно-спусковых печей могут быть построены небольшие технологические комплексы для получения высококачественных вспученных продуктов различных фракций не только из вермикулитовых концентратов (в том числе грубообогащен-

ных), но и из конгломератов с высоким содержанием инертного материала [2].

На рис. 1 показана технологическая схема производства вспученного продукта из чистых концентратов с содержанием вермикулита 94–96 %. Пофракционное дозирование сырья при подаче в печь позволяет получать вермикулит любого заданного фракционного состава. Если такая задача не ставится, сырец подается элеватором сразу на дозирование. Быстрое охлаждение вспученного материала несколько повышает прочность его зерен [5], но эта операция может быть исключена, тогда после обжига вермикулит поступает непосредственно в бункер-накопитель.

Устройство трехмодульной печи показано на рис. 2. Печь содержит барабанный дозатор сырья 1 с небольшим бункером 2, рифленным барабаном 3 и

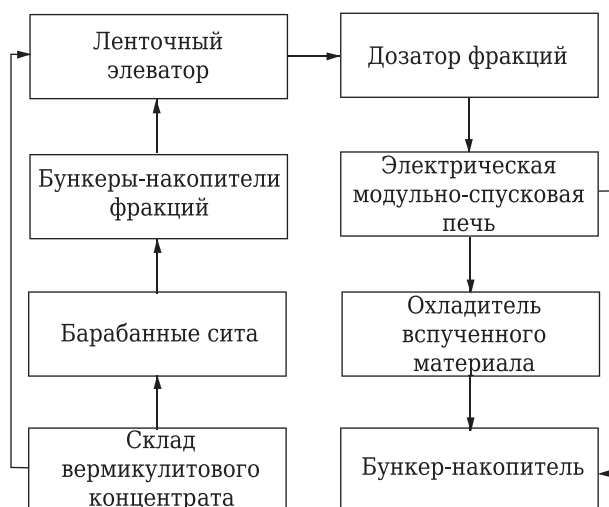


Рис. 1. Технологическая схема производства вспученного вермикулита

✉
А. И. Нижегородов
E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

спусковым лотком 4. В бункере, перед тем как попасть в печь, исходное сырье подогревается до начального значения 95–110 °С, чем обеспечивается максимальная скорость подъема температуры зерен в печи и режим термоудара (не менее 200 °С/с [5]). В корпусе печи на рамах 5 расположены электрифицированные модули обжига 6 с термокрышками 7, под которыми продольно размещены электрические нагреватели, закрепленные на токопроводящих головках 8. Все элементы печи собраны на каркасе 9 с двухслойными термоизолированными стальными стенками и дверцами (на рисунке не показаны).

При обжиге вермикулитовых концентратов вспученный материал поступает в бункер-накопитель 10, выходя из нижнего модуля обжига 6. Если в печи ведется обжиг концентратов другой размерной группы, то рабочие камеры модулей имеют другие оптико-геометрические параметры за счет замены съемных блоков нагревательных элементов [6]. При движении по модулям обжига вермикулит поглощает тепловую энергию и за счет расширения перегретого пара и адсорбированных газов [2] механически трансформируется и вспучивается. Образуется новая чешуйчатопористая структура материала.

Удельная усвоенная (поглощенная) теплота θ_{Σ} , Дж/кг, идет на дегидратацию и выход химически связанной воды $\theta_{\text{х}}$, нагрев сухой части минерала $\theta_{\text{с}}$, фазовый переход физической (межслоевой) и гидратной воды $\theta_{\text{в}}$, перегрев водяных паров $\theta_{\text{п}}$ и адсорбированных газов $\theta_{\text{а.г.}}$.

Баланс тепловых энергий определяется суммой $\theta_{\Sigma} = \theta_{\text{х}} + \theta_{\text{с}} + \theta_{\text{в}} + \theta_{\text{п}} + \theta_{\text{а.г.}}$.

Теплота $\theta_{\text{с}}$ не участвует в механической трансформации материала и аккумулируется во вспученных зернах, постепенно рассеиваясь в окружающую среду.

Энергия механической трансформации $E_{\text{м.т}}$ равна сумме:

$$E_{\text{м.т}} = \theta_{\text{х}} + \theta_{\text{в}} + \theta_{\text{п}} + \theta_{\text{а.г.}}$$

а ее отношение к поглощенной энергии определяет коэффициент полезного действия (КПД) процесса вспучивания:

$$\eta_{\text{м.т}} = \frac{E_{\text{м.т}}}{\theta_{\Sigma}}. \quad (1)$$

Для ковдорского вермикулита КПД структурообразования примерно равен 0,544, для вермикулита Татарского месторождения — 0,577 [2].

Температурно-временная зависимость, характеризующая режимное состояние трехмодульной печи, имеет вид:

$$T_{\text{н}} = \left\{ \frac{\theta_{\Sigma} \cdot \frac{\pi DB [n_{\text{м}} l_{\text{р}} + (n_{\text{м}} - 1) \lambda]}{18 K_{\text{в}} (1 - K_{\text{пор}})}}{t_{\text{об}} \left[\varphi_{\text{нс}} + \frac{\rho_{\text{ш}}}{3} \alpha_{34}^{\text{в}} (\varphi_{\text{ос}} k_{\text{о}} + \varphi_{\text{кс}} k_{\text{к}}) \right] \varepsilon_{\text{н}} \sigma 2 \chi n_{\text{м}} n_{\text{н}} (2l + 4l_0 + r_{\text{мин}})} \right\}^{\frac{1}{4}}, \quad (2)$$

где $T_{\text{н}}$ — температура поверхности нагревателей, К; D — размерная группа исходного концен-

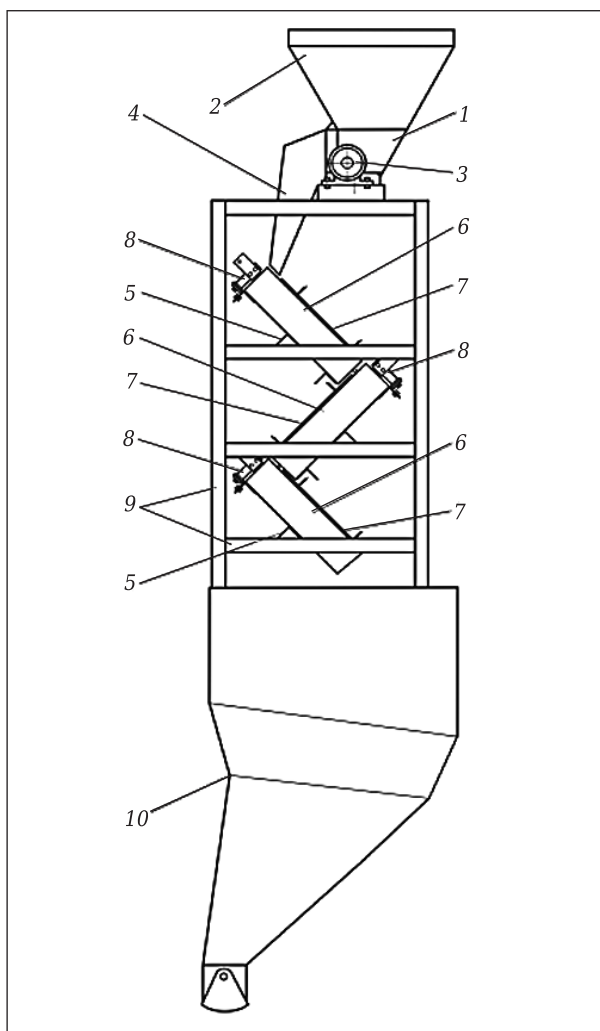


Рис. 2. Электрическая модульно-спусковая печь

трата, м; B — ширина модуля, м; $n_{\text{м}}$ — количество модулей в печи; $l_{\text{р}}$ — рабочая длина модулей, м; l_0 — длина консольных участков нагревателей, м; l — общая длина модулей, м; λ — размер зоны пересыпания, м; $K_{\text{в}}$ — коэффициент вспучивания, м³/кг; $K_{\text{пор}}$ — коэффициент пористости вспученного вермикулита в массиве; $t_{\text{об}}$ — продолжительность обжига, с; $\varphi_{\text{нс}}$ — угловой коэффициент падающего на вермикулит излучения, исходящего с поверхности нагревателя; $\varphi_{\text{кс}}$ и $\varphi_{\text{ос}}$ — угловые коэффициенты эффективного излучения термокрышки и основания модуля, падающего на вермикулит; $\rho_{\text{ш}}$ — отражательная способность поверхности шамотного кирпича; $\alpha_{34}^{\text{в}}$ — поглощательная способность вермикулитовой среды в направлении от основания модуля к термокрышке; $k_{\text{о}}$ и $k_{\text{к}}$ — коэффициенты, учитывающие оптико-геометрические параметры излучающих, поглощающих и отражающих поверхностей рабочих камер модулей и сыпучей среды [7, 8]; $\varepsilon_{\text{н}}$ — излучательная способность или степень черноты нихрома; σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); 2χ

— периметр по сечению нихромовых полос нагревателей, м; $r_{\min}$ — шаг нагревателей, м.

По формуле (2) построен график температурно-временной зависимости 1 (рис. 3) для трехмодульной печи с конструктивными параметрами модуля обжига: $B = 0,92$ м, $n_m = 3$, $l_p = 0,53$ м, $l_0 = 0,575$ м, $\lambda = 0,05$ м.

Рабочая точка Э экспериментальной печи, имеющей такие же значения размеров модуля, соответствует температуре нагревателей $T_n = 758$ °С, постоянной времени печного агрегата, равной средней продолжительности обжига $T_{п.а} = 2,72$ с, и скорости роста температуры $(T_n - 100$ °С) / $T_{п.а} = 241,9$ °С/с. Точка в на кривой 1 соответствует аналитической модели трехмодульной печи с постоянной времени 2,72 с, однако температура нагрева здесь существенно выше, чем в эксперименте, и равна 830 °С.

Введем поправочный коэффициент для корректировки модели путем приведения температуры в кельвинах:

$$k_T = T_n^Э / T_{н(в)}^П = (758 + 273) / (830 + 273) = 0,935. \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что несоответствие аналитической и эмпирической моделей составляет всего 6,5 %.

Сделаем параллельный перенос кривой 1 в положение 2 так, чтобы соотношение температур в точках Э и в было равно коэффициенту k_T (0,935).

Точка Б не будет лежать на кривой 2, так как температура в этой точке

$$T_{н(Б)} = k_T \cdot [T_{н(Б)} + 273] - 273 = 704$$
 °С,

т. е. кривая 2 должна быть повернута вокруг точки Э по часовой стрелке, как это показано на рис. 3 (кривая 3).

Отрезок БГ на кривой 3 рис. 3 является нерабочим участком, так как здесь скорость роста температуры меньше минимально достаточной (200 °С/с), поэтому процесс дегидратации вермикулитового сырья будет незавершенным. Линия х — х отражает совокупность точек, соответствующих режиму с минимально достаточной скоростью нарастания температуры, поэтому заштрихованная область вблизи участков АГ и ГБ' является областью рабочих точек печи по эмпирической модели.

Таким образом, аналитическая модель процесса показывает высокую относительно эксперимента точность (6,5 %), хотя кривые 1 и 3 смещены относительно друг друга примерно на 72 °С, поэтому полученный результат можно рассматривать как удовлетворительный.

Коэффициент полезного действия печного агрегата η_n с учетом КПД процесса механической трансформации вермикулита $\eta_{м.т}$ рассчитывается по формуле

$$\eta_n = \frac{\theta_z P_G \eta_{м.т}}{N_э}, \quad (5)$$

а удельная энергоемкость обжига определяется отношением e_y , мДж/м³:

$$e_y = 3600 N_э / P_V, \quad (6)$$

где P_G — массовая производительность печи, кг/с; P_V — объемная производительность печи, м³/с; $N_э$ — потребляемая электрическая мощность, Вт.

По формулам (5) и (6) определяем значения η_n и e_y в характерных точках температурно-временной зависимости (табл. 1).

На рис. 4 и 5 показаны зависимости, построенные с использованием приведенных данных. Энергетически выгодны режимы работы печи в точке А, где достигаются экстремумы главных показателей η_n и e_y . Для получения максимальной производительности наиболее выгоден режим в точке Б', так как здесь наибольшее значение постоянной времени $T_{п.а}$, но удельная энергоемкость

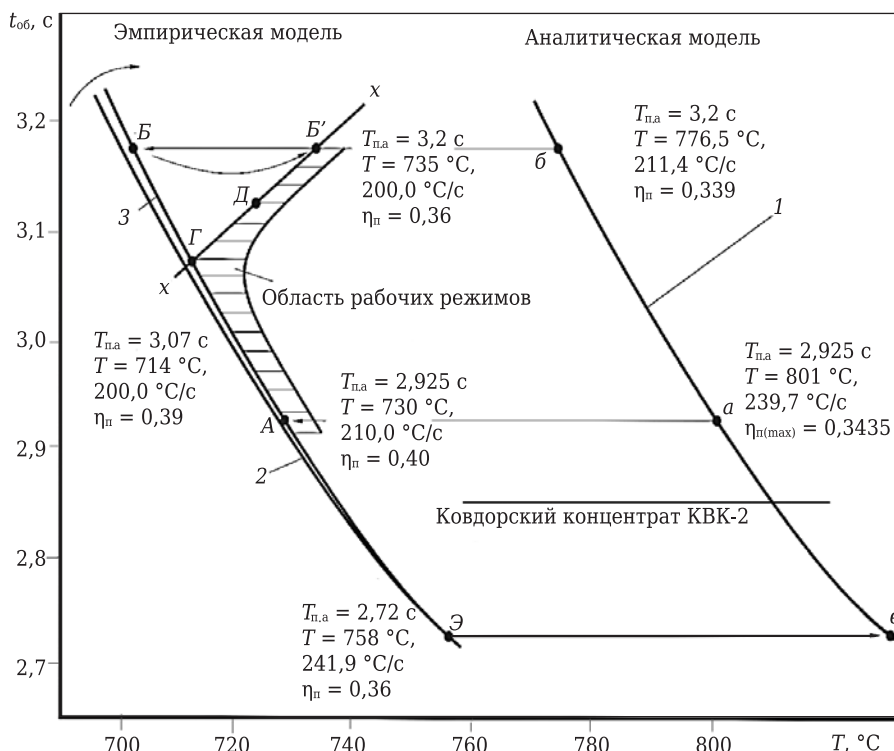


Рис. 3. Графики температурно-временной характеристики трехмодульной печи по аналитической (1) и эмпирической (2) моделям (η_n — коэффициент полезного действия печи)

Таблица 1. Значения КПД печи и удельная энергоёмкость по эмпирической модели

Точка	КПД печного агрегата	Удельная энергоёмкость процесса, мДж/м ³
А	0,40	210,5
Г	0,39	214,1
Б'	0,36	243,2
Д	0,38	222,0

процесса больше на 11,6 %, а КПД печи меньше на 10 %, чем в точке А.

Компромиссным вариантом служит режимная точка Г: здесь снижение производительности относительно максимума составляет около 6 %, КПД и удельная энергоёмкость ухудшаются относительно точки А на 2,5 и 1,7 % соответственно.

Таким образом, рациональные режимные значения температуры и продолжительности обжига вермикулитовых концентратов лежат в заштрихованной области вблизи точек Б', Г и А на рис. 3.

Проведенные исследования и более чем десятилетний опыт производственной эксплуатации электрических модульно-спусковых печей позволили разработать и построить их наиболее совершенную конструкцию, обладающую наилучшими характеристиками. В табл. 2 приведены главные показатели пяти основных печных агрегатов (всего было изготовлено и передано в эксплуатацию 8 печей).

Кроме рассмотренных выше, с 2010 г. еще два печных агрегата работают в г. Ташкенте (Республика Узбекистан) на концентратах Каракалпакского месторождения.

В работе [9] показано, что примерно 42–46 % тепловой энергии θ_0 , поглощенной вермикулитом, остается во вспученном материале, который нагревается до 730–750 °С. Если выпускать материал немного недоовспученным, то часть этой «скрытой» энергии

Таблица 2. Мощность и удельная энергоёмкость модульно-спусковых печей

Печь	Потребляемая мощность, кВт	Удельная энергоёмкость обжига, мДж/м ³
Опытно-промышленная* ¹ :		
вторая	112,2	290,6
третья	108,7	249,9
четвертая* ²	105,6	250,1
Опытная:		
пятая* ³	75,2	235,4
шестая* ⁴	63,4	196,8

*¹ По первой опытно-промышленной печи данные не сохранились.

*² Четвертая опытно-промышленная печь (рис. 6) использовалась для обжига вермикулитовых концентратов Татарского месторождения (Красноярский край), остальные — для обжига концентратов Ковдорского месторождения (Мурманская область).

*³ Приведенные выше результаты теоретических и экспериментальных исследований соответствуют работе с пятой опытной печью.

*⁴ Шестая опытная печь имела другую конструктивную структуру: с последовательно-параллельным сопряжением модулей обжига [2].

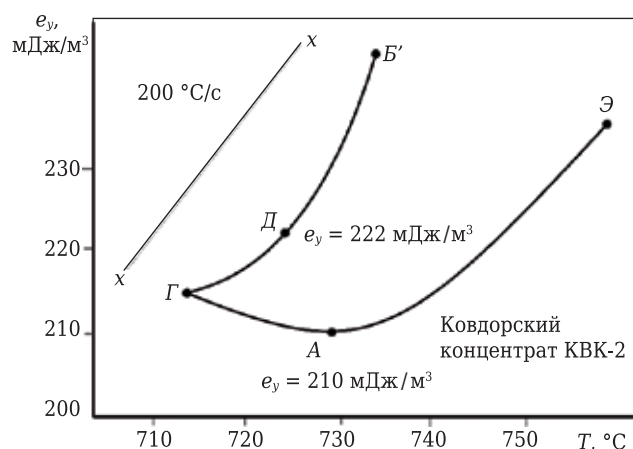


Рис. 4. Зависимость удельной энергоёмкости процесса от температуры

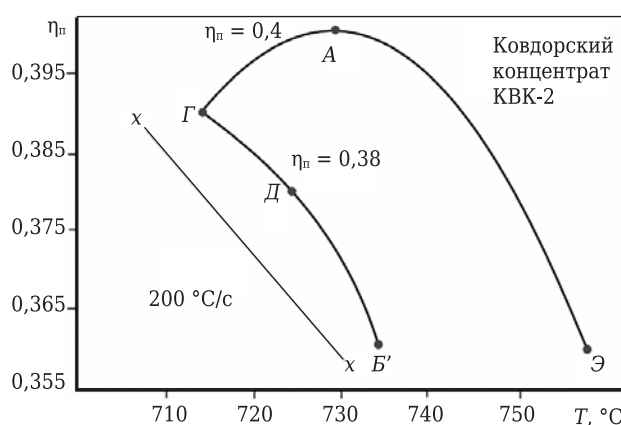


Рис. 5. Зависимость КПД печи от температуры



Рис. 6. Трехмодульная опытно-промышленная печь

можно направить в глубинные слои вермикулитовых зерен. Для этого нужно всего лишь увеличить длительность процесса до 0,6–0,8 с для завершения дегидратации материала. При этом необходимое условие — отсутствие потерь этой энергии в окружающую среду. В структуру печи надо встроить дополнительный неэлектрический модуль и направить в него поток рекуперированной энергии.

Такая структурная трансформация трехмодульной печи позволит уменьшить потребление энергии, снизить удельную энергоемкость процесса обжига, увеличить КПД печного агрегата η_p и приблизить его значение к уровню КПД процесса механической трансформации $\eta_{м.г.}$.

Производственный опыт, полученный при эксплуатации модульно-спусковых печей, позволяет сформулировать ряд практических рекомендаций:

- рациональна конструкция модулей обжига с продольными камерами, образованными нагревателями, установленными на ребро и выполненными из металла с высоким электрическим сопротивлением (например, из нихрома X20H80);
- ширина рабочих камер должна удовлетворять условию

Библиографический список

1. Вермикулит (производство и применение) : сб. науч. тр. — Челябинск : УралНИИИстромпроект. — 1988. — 175 с.
2. **Нижегородов, А. И.** Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2011. — 172 с.
3. **Пат. 47082 Российская Федерация, МПК⁷ F 27 В 15/00.** Технологический комплекс и печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И., Залогов А. И.; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов. — № 2005108234; заявл. 23.03.05; опубл. 10.08.05, Бюл. № 22.
4. **Пат. 85993 Российская Федерация, МПК F 27 В 15/00.** Печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ИрГТУ. — № 2009114125; заявл. 14.04.09; опубл. 20.08.09, Бюл. № 23.
5. Производство и применение вермикулита / под ред. Н. А. Попова. — М. : Стройиздат, 1964. — 128 с.
6. **Пат. 108128 Российская Федерация, МПК F 27 В 15/14.** Электрическая печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ИрГТУ. — № 2009114125; заявл. 14.04.09; опубл. 20.08.09, Бюл. № 23.

$$r_{\min} \approx (9 \div 15) D, \quad (7)$$

где D — центр группирования условных диаметров частиц исходного вермикулитового концентрата, определяющий его размерную группу [2] (меньшее значение — для крупных фракций, большее — для мелких). Условие (7) исключает образование заторов вспучивающегося вермикулита в рабочих камерах модулей;

– для достижения наибольшей однородности теплового поля в пространствах обжига модулей необходимо вдоль их боковых стенок устанавливать термоизоляционные вставки, уменьшающие тепловой поток через стенки, а также использовать нагревательные элементы с переменным шагом, уменьшающимся в пристеночных зонах, но с соблюдением условия (7);

– целесообразно применять корпусные конструкции печных агрегатов с термоизолированными стенками и створками дверей, а в случае необходимости использования горячего воздуха как теплоносителя в сопутствующих технологических процессах применять полые стеновые конструкции корпусов для прокачивания воздуха.

Работа по данной теме не завершена.

дов А. И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ИрГТУ. — № 2009114125; заявл. 14.04.09; опубл. 20.08.09, Бюл. № 23.

7. **Нижегородов, А. И.** Исследование процессов теплоусвоения вермикулита и переноса теплового излучения в электрических модульно-спусковых печах для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 11/12. — С. 40–47.

8. **Нижегородов, А. И.** Исследование теплопереноса в электрических модульно-спусковых печах для обжига вермикулита с учетом свойств поглощающей среды / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 11/12. — С. 29–36.

9. **Нижегородов, А. И.** Альтернативная концепция энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулита на базе электрических модульно-спусковых печей / А. И. Нижегородов // Огнеупоры и техническая керамика». — 2014. — № 1/2. — С. 36–44. ■

Получено 19.05.15

© А. И. Нижегородов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress

UNITECR

2015

VIENNA · AUSTRIA
SEPTEMBER 15–18

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

UNITECR 2015 — 14-й Всемирный конгресс и Объединенная техническая конференция по огнеупорам

15–18 сентября 2015 г. г. Вена, Австрия

www.unitecr2015.org

Д. т. н. **В. Н. Анциферов**, к. т. н. **В. Г. Гилев** (✉)

Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
г. Пермь, Россия

УДК 666.762.93:621.762

КОНСОЛИДАЦИЯ ШЛИКЕРНЫХ ТОНКОСТЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТИКСОТРОПНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО РСНК

Рассмотрены особенности получения высокопористых заготовок из кремния теплым формованием элементов, полученных резанием отливок из термопластичного шликера на основе кремния с добавкой нитрида кремния плазмохимического синтеза и соответствующих высокопористых нитридкремниевых материалов. А также методы, с помощью которых отформованным заготовкам или спеченным изделиям может быть придана дополнительная канальная пористость для увеличения проницаемости. Предполагается применение материала в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, способных выдерживать экстремальные ситуации.

Ключевые слова: *реакционно-спеченный нитрид кремния, РСНК, пористость, термопластичный шликер, тиксотропия.*

Материалы на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) в широком диапазоне пористости обладают высокой стойкостью к термоудару и термоциклированию, к окислению до температур как минимум 700–800 °С, способны выдерживать экстремальные ситуации. Такие материалы могут рассматриваться в качестве перспективных для применения в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива.

Большинство материалов на основе нитрида кремния, получаемых по известным технологиям, не характеризуются достаточно равномерными пористостью и проницаемостью, необходимыми для указанного применения, поэтому в настоящее время для этой цели используются высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен. Нами предпринята попытка получить керамический высокопористый материал на основе РСНК, способный в перспективе конкурировать с ВПЯМ типа хромалей.

В настоящей работе рассматриваются методы получения высокопористых заготовок из кремния и соответствующих материалов на основе РСНК, а также методы, с помощью которых отформован-

ным заготовкам или спеченным изделиям может быть придана дополнительная канальная пористость для увеличения проницаемости.

Технологиям получения пористых керамических материалов на основе нитрида кремния посвящено много работ [1–10]. Применяют карботермическое восстановление оксида кремния и одновременное азотирование [1, 2], спекание при пониженных температурах порошков Si_3N_4 , спекание с выгорающими добавками, частичное горячее прессование [3, 6, 8, 9], экструзию с органическими связками [4], золь-гель методы [5], литье и замораживание водных суспензий (freeze-casting) [7], спекание гранул на основе порошка Si, полученных распылительной сушкой [10]. В более ранних работах для достижения высокопористого состояния использовали методы вспучивания суспензий или введения керамических порошков в готовую органическую пену, метод нанесения суспензии на ячеистую пенополиуретановую подложку с последующей деструкцией подложки [11].

Нами предложен метод регулирования пористости нитридкремниевых материалов путем консолидации шликерных тонкостенных элементов из термопластичного шликера на основе кремния со специальными добавками [12–21], что возможно, если шликер в разогретом состоянии представляет собой тиксотропную дисперсную систему. Роль специальных добавок заключается в повышении тиксотропных свойств шликера. Были опробованы различные дисперсные порошки: кремний, оксид кремния, нитрид кремния плазмохимического синтеза (ПХС). Только порошок Si_3N_4 ПХС придавал термопластичному шликеру на основе порошка кремния со связкой



В. Г. Гилев

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

из парафина с 15 мас. % пчелиного воска ярко выраженные тиксотропные свойства (рис. 1) [13].

Реологические свойства шликера исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе «Реотест» с измерительным узлом цилиндрический цилиндр. Подробности методики приведены в статье [13]. Измерения проводили в диапазоне скоростей сдвига (угловых скоростей вращения внутреннего цилиндра) от 145,8 до 0,16 с⁻¹ и далее в обратном порядке. Кривые, полученные при уменьшении скорости сдвига, расположены ниже.

Как исходный материал для консолидации пористых заготовок использовали стружку, которую получали резанием на токарном станке охлажденных отливок из шликера (рис. 2). Технология формования высокопористых материалов из стружки дает возможность широкого варьирования пористости, размеров и формы пор. Кроме формования с использованием элементов из шликера в виде стружки возможны и другие пути получения изделий. Так, нами опробована возмож-

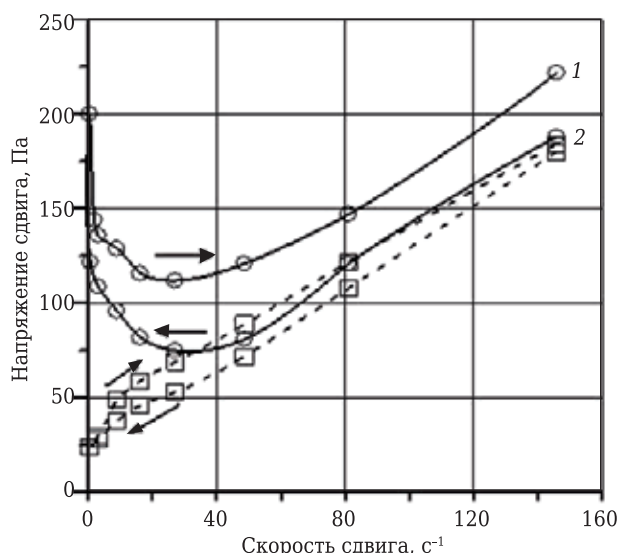


Рис. 1. Кривые течения кремниевого шликера № 4 при 70±5 °C: 1 (сплошные линии) — на первых стадиях перемешивания; 2 (пунктирные линии) — после длительного перемешивания. Стрелками показаны направления изменения скорости сдвига для каждой кривой



Рис. 2. Стружка из термопластичного шликера

ность формования пористых тел распылением (разливкой) шликера в виде нитей в переменных направлениях (рис. 3).

Наиболее простой способ получения материалов подобного типа — нагрев стружки в свободной засыпке. При этом наиболее полно сохраняется форма элементов стружки (рис. 4).

Первые попытки регулировать пористость формовок были предприняты с использованием формы в виде цилиндра из медного листа и нагретых стальных пуансонов. Форму и пуансоны изолировали от прессуемой стружки бумажными прокладками. Пористость изделий при этом была неоднородной (рис. 5). В центральной части формовок сохранялась высокая пористость, по краям образовывалась более плотная корочка с плавным переходом между ними.

Материал с однородной структурой из шликерной стружки был получен методом двухстороннего динамического нагрева с использованием цилиндрической формы из теплоизоляционного



Рис. 3. Технологическая схема получения пористых нитридкремневых материалов формованием элементов из термопластичного шликера



Рис. 4. Структура материала, полученного нагревом стружки, нарезанной на токарном станке из отливки, изготовленной из шликера на основе кремния, в свободно насыпанном состоянии

материала и нагретых пуансонов (рис. 6). Использовали форму из низкотеплопроводного материала, например бумаги, формовали металлическими пуансонами, нагретыми до 100–150 °С. В качестве пуансонов использовали подставку и груз (см. рис. 6), что обеспечивало постоянство давления в ходе всего цикла прессования. Результаты существенно зависели от условий нагрева, которые можно регулировать с помощью теплоизолирующих прокладок из нескольких слоев чертежной бумаги с двух сторон от прессуемой заготовки. Форму склеивали из 20–30 слоев плотной чертежной бумаги резиновым клеем, что обеспечивало необходимую жесткость и отсутствие коробления.

Использовали шликер на основе порошка кремния, полученного размолом кремния марки Кр0 или Кр1 (удельная поверхность $S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Термопластичной связкой служила смесь парафина с 15 мас. % пчелиного воска в количестве 19 мас. % от массы шликера. В шликер дополнительно вводили специальную добавку для повышения его вязкоупругих свойств. В качестве такой добавки использовали высокодисперсный порошок нитрида кремния марки ПХС с $S_{уд} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$.

При увеличении содержания добавки вязкость и упругость шликера возрастают, в результате чего пористость материала может быть повышена до 80–90 %. При формовании материала использовали элементы толщиной 0,005–0,06 и шириной 1,5 мм. Первоначальная форма элементов толщиной 0,01–0,06 мм — витая в виде цилиндров или конусов диаметром 2–5 мм. Элементы толщиной 0,005 мм вследствие электризации при изготовлении под действием кулоновских сил распрямляются в прямолинейные пластинки длиной 10–15 мм.

Однородность распределения пористости материала обеспечивается при наличии горизонтального участка на кривой кинетики усадки в ходе прессования стружки из шликера (рис. 7).

Процессы, протекающие в ходе прессования стружки из термопластичного шликера, в первом приближении можно описать следующим образом. При контактировании с нагретыми пуансонами прилегающие к ним участки прессуемого тела разогреваются. По достижении ими температуры плавления связки дисперсные пластинчатые изогнутые элементы шликера деформируются под действием давления прессования и собственной силы тяжести и слипаются под влиянием капиллярных сил. Последний эффект обусловлен стремлением системы снизить свою потенциальную энергию за счет уменьшения площади и энергии поверхности элементов. Кроме того, пластинчатые элементы стремятся принять округлую форму под действием сил поверхностного натяжения.

Перечисленные процессы лимитируются вязкоупругими свойствами шликера. В ходе деформации элементов возрастают число и площадь меж

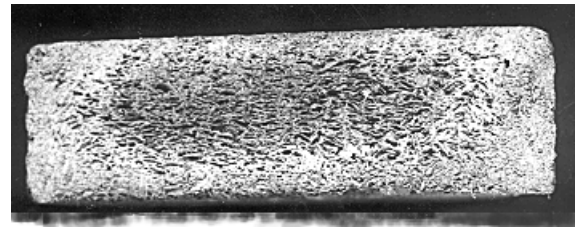


Рис. 5. Сечение изделия из пористого нитрида кремния, сформованного из шликерной стружки при равномерном всестороннем нагреве под грузом

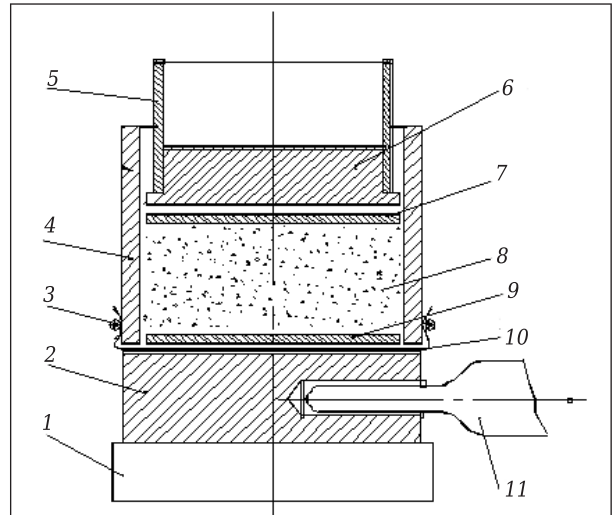


Рис. 6. Схема устройства для консолидации шликерной стружки двусторонним динамическим нагревом: 1 — электроплитка; 2 — металлическая подставка; 3 — хомут; 4 — стенка формы из низкотеплопроводного материала (бумаги); 5 — стабилизирующий цилиндр; 6 — металлический груз; 7, 9 — теплоизолирующие прокладки; 8 — прессуемая масса; 10 — дно формы; 11 — термометр

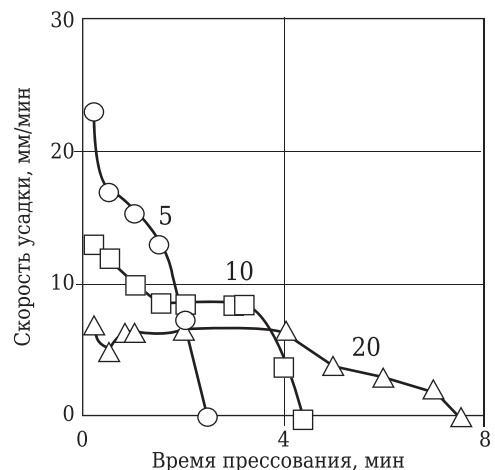


Рис. 7. Кинетика усадки по высоте в ходе прессования стружки из термопластичного шликера: давление прессования 5 кПа, температура пуансонов $150 \pm 3 \text{ °C}$, числа у кривых — количество слоев в теплоизолирующих прокладках

элементных контактов, в то время как действующие на элементы напряжения снижаются. При напряжении ниже уровня предельного напряжения сдвига термопластичного шликера процесс деформации (усадки) в слое, прилегающем к пуансону, прекращается. Далее разогрев и деформация происходят в более глубоких слоях. После прохождения фронта тепловой волны через всю прессовку процесс формования практически заканчивается, заметная усадка в дальнейшем не происходит.

Технология формования материала из шликерной стружки является развитием метода литья термопластичных шликеров [22, 23] и имеет с ним ряд общих моментов. В обоих случаях существует общая проблема сохранения приданной шликеру формы при повторном нагреве, поэтому важное значение имеют тиксотропия шликера, скорость нагрева и явления «структурирования охлаждением» и «выпотевания связки», рассмотренные в работе [23]. Отличия заключаются в том, что в пористой заготовке из элементов имеется множество внутренних полостей, служащих стоками для связки при ее выпотевании. Это укорачивает пути миграции связки при ее выпотевании по сравнению с имеющимися в отливках как минимум на один два порядка. Другое отличие состоит в том, что в рассматриваемой технологии деформация элементов из шликера, вообще говоря, желательна в каких-то ограниченных пределах, так как она обеспечивает регулирование пористости и структуры пор, формирование связей между элементами стружки.

На плотность полученных этим методом прессовок оказывают влияние давление прессования, условия нагрева (а именно число слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках), масса засыпки на единицу площади, толщина элементов стружки. Основное влияние на плотность прессовок оказывают состав и реологические свойства шликера, а также давление прессования. Однако влияние толщины элементов и условий нагрева в ходе прессования на плотность заготовок по величине эффекта сравнимо с влиянием основных факторов.

Материалы, полученные двухсторонним динамическим нагревом (нагретыми пуансонами),

Библиографический список

1. **Yang, Yuan Lu Jianfeng.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Yuan Lu Jianfeng Yang, Weizhong Lu, Rongzhen Liu* [et al.] // *Materials and Manufacturing Processes*. — 2011. — № 26. — P. 855–861.
2. **Shan, Shao-Yun.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *Shao-Yun Shan, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596.
3. **Diaz, Aranzazu.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / *Aranzazu Diaz, Stuart Hampshire, Jian-Feng Yang* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 3. — P. 698–706.
4. **Jiang, Guang-Peng.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / *Guang-Peng Jiang, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* // *J. Ceram. Proces. Research*. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128.

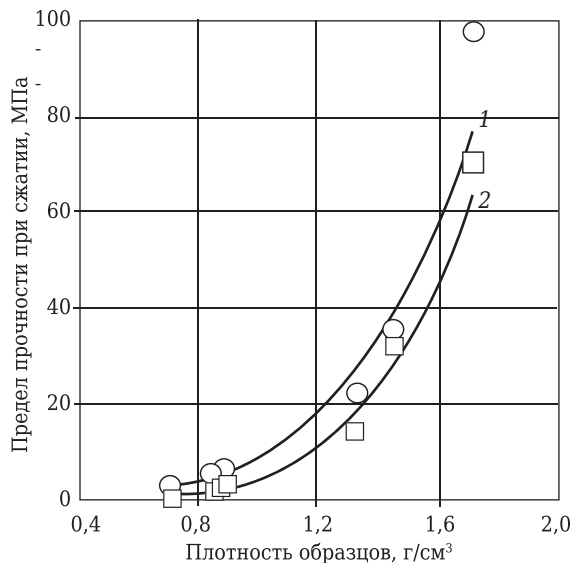


Рис. 8. Зависимость предела прочности при сжатии при 20 °С нитридокремниевых материалов из шликерной стружки от плотности: 1 — перпендикулярно оси прессования; 2 — параллельно оси прессования

имеют высокие механические свойства и термостойкость (рис. 8). Прочность растет с уменьшением толщины стружки.

Высокопористая нитридокремниевая керамика из шликерной стружки достаточно легко поддается обработке резанием обычным твердосплавным режущим инструментом: сверлится, обрабатывается на токарном станке, режется абразивными дисками. При резании удаляемый материал имеет вид чешуек или мелкой пыли.

Повысить проницаемость отформованных заготовок можно с помощью создания канальных пор методом локального нагрева инструментом типа спиц или в спеченном состоянии лазерным сверлением.

* * *

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования проектной части государственного задания № 11.1913.2014/К.

5. **Jia, Dechang.** Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration / *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou* // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — 124. — P. 97–101.
6. **Yang, Jian-Feng.** Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb₂O₃ as sintering additive / *Jian-Feng Yang, Zhen-Yan Deng, Tatsuki Ohji* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 371–378.
7. **Xia, Yongfeng.** Microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared by freeze-casting / *Yongfeng Xia, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang* // *Materials and Design*. — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103.
8. **Park, Young-Jo.** Characterization of pore structures for porous sintered reaction-bonded silicon nitrides with varied pore-former content / *Young-Jo Park, In-Hyuck Song, Hai-Doo Kim* // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 45, № 11. — P. 675–680.

9. **Park, Young-Jo.** Permeability enhancement in porous-sintered reaction-bonded silicon nitrides / *Young-Jo Park, Hai-Doo Kim, John W. Halloran* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8, № 4. — P. 809–814.
10. **Park, Young-Jo.** The Characterization of porous sintered reaction-bonded silicon nitride ceramics fabricated by Si-Additive mixture granules / *Young-Jo Park, Boo-Won Park, Sae-Hoon Lee* [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2011. — Vol. 8, № 6. — P. 1501–1508.
11. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. — М.: Металлургия, 1971. — 208 с.
12. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридокремниевых материалов из тонкостенных элементов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Порошковая металлургия. — 1991. — № 8. — С. 44–48.
13. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и силанов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 11. — С. 8–13.
14. **Анциферов, В. Н.** Прессование элементов из шликера для получения высокопористого РСНК / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. А. Шацев // Огнеупоры. — 1992. — № 1. — С. 13–15.
15. **Анциферов, В. Н.** Технология изготовления высокопористого нитрида кремния / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Технология. Сер. Конструкции из композиционных материалов. — 1996. — № 2. — С. 9–16.
16. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Огнеупоры. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
17. **Antsiferov V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin [et al.] // Ceramics International. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.
18. **Анциферов, В. Н.** Термостойкость пористых нитридокремниевых материалов из тонкостенных элементов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Порошковая металлургия. — 1992. — № 11. — С. 66–71.
19. **Анциферов, В. Н.** Влияние отжига в вакууме и среде азота на структуру и прочность пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 4. — С. 6–8.
20. **Анциферов, В. Н.** Прочность и разрушение высокопористой нитридокремниевой керамики / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 1993. — № 6. — С. 116–119.
21. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитридокремниевых материалов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев // Огнеупоры. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
22. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Металлургия, 1977. — 240 с.
23. **Грибовский, П. О.** Керамические твердые схемы / П. О. Грибовский. — М.: Энергия, 1971. — 448 с. ■

Получено 15.12.14

© В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, 2015 г.

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), М. Р. Портной, к. т. н. **С. Ю. Федоров**, Н. Р. Портной
ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ КЕРАМИКИ ВОК71 В ВОДЕ

Приведены результаты экспериментального исследования процесса импульсного лазерного воздействия на поверхность оксидно-карбидной керамики при однокоординатной обработке в дистиллированной воде. Установлено, что технологическая среда оказывает существенное влияние на геометрические параметры единичного трека и морфологию новой поверхности. Полученные результаты позволяют осуществить выбор параметров лазерного воздействия с целью контролируемого микроструктурирования поверхности высокоплотной керамики.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, импульсное лазерное излучение, трек, абляция, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] была проанализирована связь технологических режимов импульсного лазерного воздействия, осуществляемого на воздухе, с морфологией поверхности оксидно-карбидной керамики ВОК71. Для эффективного применения лазерного метода модификации поверхностного слоя мате-

риала необходимо также знать механизм взаимодействия лазерного излучения с поверхностью материалов в разных технологических средах [2–4].

Цель выполненного экспериментального исследования — изучить особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность образцов из керамики ВОК71 в воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная методика подробно рассмотрена в работе [1], поэтому далее изложены толь-

✉
В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

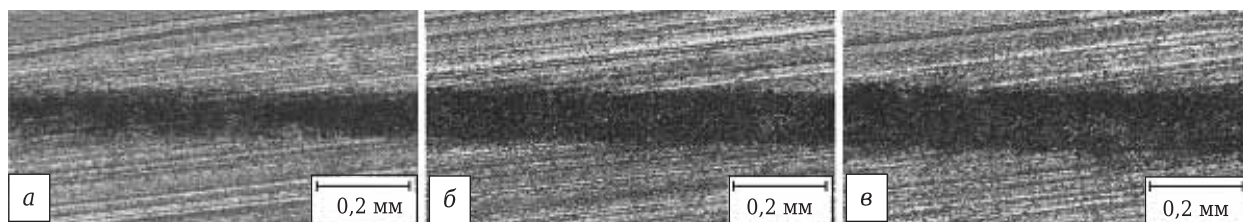


Рис. 1. Влияние мощности P лазерного импульса при $s_x = 10$ мкм на общий вид центральной части единичного трека, сформированного на поверхности керамики ВОК71 в воде. Мощность P , Вт: а — 5; б — 10; в — 15

ко ее базовые положения. Эксперименты выполняли для случая однокоординатной обработки треков длиной 4,5 мм с использованием технологического лазера модели U-15 (длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau \approx 7$ нс, диаметр пятна фокусировки $d_f \approx 40$ мкм). Режимы импульсного лазерного воздействия изменяли в диапазонах: мощность P лазерного импульса 5–15 Вт, шаг s_x перемещения лазерного луча по оси x 10–50 мкм, частоту f следования импульсов от 10 до 100 кГц, число n импульсов в пачке 1–30, число проходов N в цикле обработки 1–25. Использовали образцы размерами $12,7 \times 12,7 \times 4$ мм из оксидно-карбидной керамики ВОК71 с шероховатостью исходной поверхности $Ra = 0,1$ мкм, которые помещали в емкость с дистиллированной водой. Толщина слоя воды над поверхностью образца в каждом эксперименте составляла 2 мм. Глубину h и ширину b единичного трека измеряли с использованием профилограф-профилометра «Hommel Tester T800». Морфологию сформированной поверхности керамики изучали на оптическом (Olympus BX51M) и растровом электронном (TESCAN VEGA 3LMN) микроскопах.

При изложении и анализе результатов, полученных в этом исследовании, их сравнивали с результатами, полученными в работе [1].

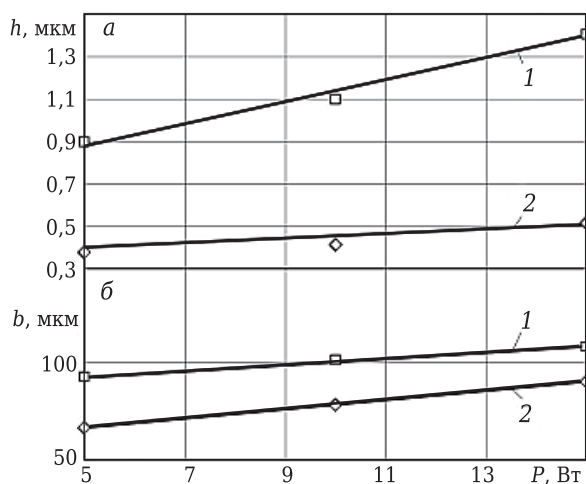


Рис. 2. Влияние мощности P лазерного импульса на средние значения глубины h (а) и ширины b (б) единичного трека, сформированного на поверхности керамики ВОК71 в воде при $f = 30$ кГц, $n = 1$ имп., $N = 1$ проход, $s_x = 10$ мкм (1) и $s_x = 40$ мкм (2)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что при импульсной лазерной обработке керамических образцов в воде с мощностью P лазерного импульса 5, 10 и 15 Вт образуются хорошо различимые единичные треки (рис. 1). Видно, что с возрастанием мощности лазерного импульса ширина трека увеличивается, причем даже при обработке с $P = 5$ Вт ширина трека значительно превышает диаметр пятна фокусировки лазерного луча. Треки, образовавшиеся в результате абляции поверхностного слоя керамики в воде, имеют нечеткие границы, что особенно заметно при обработке с $P = 5$ Вт. Морфология треков, сформированных в воде, по этому показателю существенно отличается от морфологии треков, созданных на воздухе, которые характеризуются достаточно четкими границами (особенно при обработке с перекрытием пятен от лазерного луча).

На рис. 2 показаны зависимости, характеризующие влияние мощности P лазерного импульса на геометрические параметры единичного трека, обработанного в воде при шаге $s_x = 10$ и 40 мкм, $f = 30$ кГц, $n = 1$ имп. и $N = 1$ проход. Видно, что рост P приводит к увеличению глубины h и ширины b трека, при реализации схемы обработки с перекрытием ($s_x = 10$ мкм) величины b и h значительно превышают аналогичные параметры трека, сформированного в результате обработки без перекрытия ($s_x = 40$ мкм).

При обработке с $s_x = 10$ мкм средние значения h составляют 0,9, 1,1 и 1,4 мкм для P 5, 10 и 15 Вт соответственно, что в 4 раза меньше по сравнению с глубиной треков, сформированных на воздухе при этих же режимах. Средние значения b в этом случае составляют 92, 103 и 110 мкм для $P = 5$, 10 и 15 Вт соответственно. Эти значения превышают в 1,6 и 1,28 раза средние значения ширины треков, созданных в результате лазерной импульсной обработки на воздухе с P 5 и 10 Вт соответственно. Средние значения b при обработке с $P = 15$ Вт в воде и на воздухе практически идентичны.

При обработке с $s_x = 40$ мкм средние значения h составляют 0,38, 0,42 и 0,53 мкм для P 5, 10 и 15 Вт соответственно, что в 5,5–5,7 раза меньше по сравнению с глубиной треков, сформированных на воздухе при аналогичных режимах. Средние значения b в этом случае составляют 66, 78 и 89 мкм для $P = 5$, 10 и 15 Вт соответственно. При обработке с $P = 5$ Вт среднее значение ширины

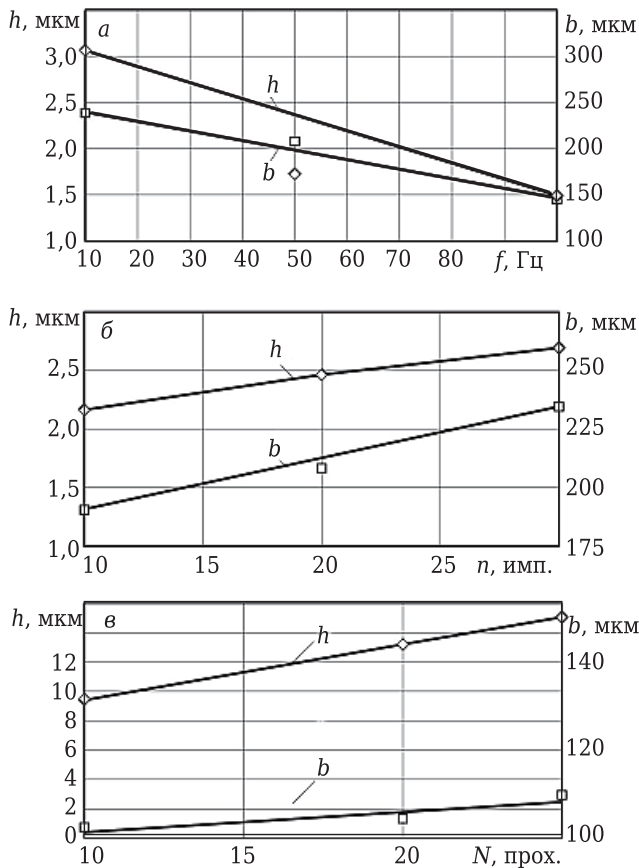


Рис. 3. Влияние частоты f следования лазерных импульсов (а), числа n импульсов в пачке (б) и числа циклов обработки N (в) на средние значения глубины h и ширины b единичного трека, сформированного на поверхности керамики ВОК71 в воде

трека, обработанного в воде, на 25 % превышает среднее значение b трека, обработанного на воздухе. При обработке с $P = 10$ Вт эти значения совпадают, с $P = 15$ Вт среднее значение ширины трека, обработанного в воде, меньше на 15 % среднего значения b трека, обработанного на воздухе.

Влияние шага перемещения лазерного луча на геометрические параметры единичного трека, сформированного в воде, более детально исследовали при обработке с $P = 12$ Вт, $f = 30$ кГц, $n = 1$ имп., $N = 1$ проход. Установлено, что увеличение s_x приводит к уменьшению глубины и ширины сфор-

мированных треков. Например, при обработке с $s_x = 10, 30$ и 50 мкм средние значения h составляют 1,6, 1,55 и 1,5 мкм, b 91, 85 и 81 мкм соответственно.

Зависимости среднего значения h и b единичного трека от частоты следования f лазерных импульсов, числа n импульсов в пачке и числа циклов обработки N показаны на рис. 3. Установлено, что увеличение f приводит к уменьшению h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $n = 1$ имп. и $N = 1$ проход в воде (см. рис. 3, а). При этом средние значения h составляют 3, 1,9 и 1,5 мкм, средние значения b — 240, 200 и 150 мкм при f 10, 50 и 100 кГц соответственно. Сопоставление геометрических параметров треков, полученных в разных технологических средах, показывает, что при обработке в воде образуются треки, средние значения глубины которых в 10–17 раз меньше, а их ширина в 2,0–2,4 раза больше аналогичных параметров треков, сформированных на воздухе при этих же режимах.

Увеличение n также вызывает незначительное увеличение h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $f = 30$ кГц и $N = 1$ проход (см. рис. 3, б). Средние значения h составляют 2,2, 2,5 и 2,7 мкм при n 10, 20 и 30 имп. в пачке соответственно, что в 7,3–9,7 раза меньше по сравнению со средней глубиной треков, сформированных на воздухе при этих же режимах. Одновременно зафиксировано увеличение в 2,0–2,25 раза ширины треков (b 190, 210 и 233 мкм при n 10, 20 и 30 имп. в пачке соответственно), сформированных в воде, по сравнению с шириной треков, созданных на воздухе при этих же режимах.

Увеличение N приводит к возрастанию h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $f = 30$ кГц и $n = 1$ имп. (см. рис. 3, в). Средние значения h 9,5, 13,2 и 15 мкм при 10, 20 и 25 повторях соответственно, что в 2,5–2,8 раза меньше по сравнению со средней глубиной треков, обработанных на воздухе при этих же режимах. Средние значения b 100, 105 и 110 мкм при 10, 20 и 25 повторях соответственно, что на 20–25 % больше по сравнению со средней шириной треков, сформированных на воздухе при этих же режимах.

На рис. 4 представлены микрофотографии наиболее характерных морфологических рисун-

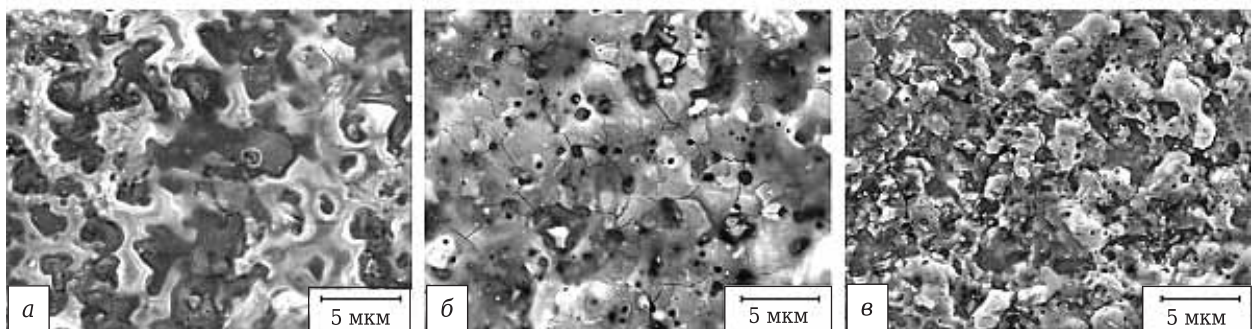


Рис. 4. Морфология дна треков, сформировавшихся в результате импульсного лазерного воздействия на поверхность керамики ВОК71 в воде

ков дна треков, сформировавшихся в результате импульсного лазерного воздействия на поверхность керамики ВОК71 в воде.

Установлено, что при малой интенсивности лазерного импульсного воздействия на поверхности керамики формируется непрерывная стекловидная структура с хорошо различимыми фазами оксида алюминия и карбида титана, которые плавно соединены между собой. Заметны также следы перемещения этих фаз относительно друг друга. На этой поверхности нет трещин и других признаков ее локального разрушения. Используемые режимы обработки позволяют до минимума свести процессы испарения материала и рассматривать механизм оплавления поверхности как движение жидкой фазы за счет сил поверхностного натяжения [5].

При обработке со средней и высокой интенсивностью лазерного импульсного воздействия на поверхности керамики формируется оплавленная структура без признаков присутствия разных фаз в поверхностном слое. Характерный признак этого морфологического рисунка — присутствие многочисленных кратеров разной формы и размеров. На поверхности обнаружены также четко выраженные «трещины-границы» между соседними областями поверхностного слоя керамики. Технологические режимы импульсной лазерной обработки оказывают наибольшее влияние на сглаженность рельефа поверхности, а также на число и размеры образующихся кратеров.

При обработке с большим числом импульсов в пачке (10 и более) формируется поверхность с чрезвычайно развитым рельефом. Поверхность характеризуется многочисленными оплавленными частицами размерами от 0,5 до 5 мкм, образованными на достаточно ровной и бездефект-

ной базовой поверхности керамики. На крупных оплавленных частицах имеются многочисленные мелкие кратеры (размером до 0,5 мкм). В некоторых областях этой поверхности обнаружены отдельные короткие трещины, происхождение которых можно связать с интенсивными термодинамическими нагрузками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных исследований при использовании воды установлено, что импульсное лазерное воздействие в воде сложным образом влияет на геометрические параметры единичного трека, а также морфологию образованной поверхности. Рост P , n и N приводит к увеличению глубины и ширины единичных треков, а повышение s_x и f — уменьшает эти геометрические параметры. При импульсной лазерной обработке в воде ширина образующихся треков превышает их аналогичный параметр при обработке на воздухе, а глубина треков, образованных в воде, меньше глубины треков, созданных на воздухе. При импульсном лазерном воздействии происходит микроструктурное модифицирование поверхностного слоя керамики, причем морфология его зависит от энергетической характеристики лазерного импульса. Целенаправленное изменение технологических режимов и среды обработки позволяет контролировать эти структурные изменения.

Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57414X0003).

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВОК71 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 48–52.
2. Рыкалин, Н. Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, И. В. Зуев [и др.]. — М. : Мир, 1988. — 496 с.
3. Kuzin, V. Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 481–484.

4. Anoop, N. Samant. Three-dimensional laser machining of structural ceramics / Anoop, N. Samant, Narendra B. Dahotre // J. Manufacturing Processes. — 2010. — № 12. — P. 1–7.

5. Шкловский, В. А. К теории лазерного остекловывания с учетом кинетики фазового превращения / В. А. Шкловский, А. А. Моторная, К. В. Маслов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1983. — № 6. — С. 91–104. ■

Получено 29.06.15

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

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. В. Р. Хрустов³

¹ ФГБУН «Институт физики металлов УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.11+666.762.5]:666.3.04

СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Методом дилатометрии исследованы кинетические закономерности спекания композиционной керамики системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ в диапазоне концентраций диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , от 0 до 100 мас. %. Композиции получали путем смешивания водных дисперсий соответствующих оксидов. Показано, что в режиме нагрева с постоянной скоростью усадка композиционной керамики $xZrO_2(Y) - (100-x)Al_2O_3$, в которой x имеет значения от 0 до 100 мас. %, протекает нелинейно. Максимальные скорости усадки и минимальные температуры начала уплотнения имеют составы с содержанием $ZrO_2(Y)$ 25–35 мас. %.

Ключевые слова: композиционная керамика, диоксид циркония, тонкий помол, трансформационное упрочнение, порошки, усадка, метод дилатометрии, корундовая керамика.

Среди большого разнообразия композиционных керамических материалов особый интерес вызывают структуры на основе системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$, в которой при соблюдении соответствующих условий могут реализоваться два механизма упрочнения — трансформационный и дисперсионный [1]. Наиболее высокие механические свойства в этой композиции проявляются в области небольших (до 15 %) содержаний $ZrO_2(Y)$ в Al_2O_3 и Al_2O_3 в $ZrO_2(Y)$. Эти композиции хорошо исследованы и широко используются в качестве материала инструментального и конструкционного назначения [2]. Поскольку основой композита являются высокоогнеупорные оксиды, представляет интерес исследование спекания композиционной смеси $xZrO_2(Y) - (100 - x)Al_2O_3$, где x равен от 0 до 100 мас. % с шагом 10 мас. %, с целью применения полученного композита в качестве прочного огнеупорного и термобарьерного материала. В работе не исследовали механические свойства, так как полагали, что в зависимости от состава упрочнение керамики будет проходить совместно или раздельно по двум механизмам — за счет полиморфного превращения диоксида циркония и дисперсионного упрочнения, обусловленного присутствием в композите дискретных частиц корунда. Улучшение механических свойств керамики дискретными частицами корунда достигается вследствие действия механизма

гашения энергии трещины. Движущаяся в композите трещина, встречая на своем пути зерна корунда, разветвляется, приводя тем самым к диссипации энергии разрушения, а механизм трансформационного упрочнения в корундовой матрице реализуется за счет действия целого ряда факторов. Корунд характеризуется повышенными значениями модуля упругости и твердости и пониженным температурным коэффициентом линейного расширения. Присутствие в керамической матрице корунда диоксида циркония способствует сохранению больших сжимающих напряжений, которые уменьшают вероятность тетрагонально-моноклинного полиморфного превращения зерен диоксида циркония и способствуют сохранению в композите тетрагональной фазы ZrO_2 . Известно, что прочность керамики на основе ZrO_2 возрастает с увеличением содержания тетрагональной фазы [3]. Цель данной работы — исследование методом дилатометрии кинетических закономерностей спекания композиционной керамики $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$, в которых могут отразиться протекающие при этом структурно-фазовые преобразования.

Для исследования использовали образцы, сформованные методом литья из смеси водных шликеров. В качестве исходных веществ были взяты порошки диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 (порошок синтезировали методом совместного осаждения, промывкой осадка, сушкой и прокаливанием при 1100 °C в течение 2 ч) по технологии, описанной в статье [4]. Оксид алюминия в форме корунда получали из глинозема Г-00 производства Богословского горно-обогатительного комбината прокаливанием при 1450 °C в течение 2 ч. Размеры агрега-



Ю. И. Комоликов
E-mail: namo@pm.convex.ru

тов частиц порошков после прокаливания 10–50 мкм. Основной фазовый состав порошка $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ был представлен тетрагональной фазой. Оксид алюминия имел структуру корунда.

Для приготовления литейного шликера порошки подвергали помолу в мельнице шарами из диоксида циркония в течение 15 ч при соотношении материал : вода : шары = 1,0 : 1,5 : 3,0. После помола суспензию отделяли от шаров, изменяли pH при помощи соляной кислоты до 2–3 и оставляли на 48 ч. В дальнейшем сливали избыточный водный раствор так, чтобы концентрация твердой фазы в каждом шликере составляла 50–60 мас. %. Истинную концентрацию твердой фазы в каждом случае определяли после прокаливания шликера при 450 °C. Дисперсионный состав суспензии на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ был представлен частицами размерами 0,1–0,8 мкм, частицы в корундовой суспензии имели размеры от 0,3 до 1,2 мкм. Для приготовления образцов расчетные количества шликеров смешивали в барабанной мельнице с фторопластовыми шарами в течение 2 ч. Образцы формовали в виде цилиндров диаметром 10 и длиной 30 мм из композиционных порошков состава $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 0-100$ мас. %. После формования и естественной сушки образцы исследовали на спекание.

Кинетику уплотнения исследуемых образцов в процессе их нагрева с постоянной скоростью исследовали с помощью dilatометра DIL 402 C (NETZSCH, Германия). Нагревание до 1500 °C осуществляли в воздушной среде со скоростью 5 °C/мин при постоянной продувке воздухом с расходом 100 мл/ч. Образцы охлаждались вместе с печью. Аппаратная точность поддержания температуры в области образца dilatометра не хуже 0,1 °C, аппаратная точность измерения длины l определялась нелинейностью передаточной функции датчика перемещения dilatометра и составляла 0,133 %. На рис. 1 представлены зависимости относительных величин усадки $(l - l_0)/l_0$ композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне концентраций Y_2O_3 от 0 до 100 мас. % с шагом 10 мас. % в режиме нагрева с постоянной скоростью 5 °C/мин до 1500 °C без изотермической выдержки. Для образца состава $x = 60$ мас. % была ошибочно задана скорость нагрева 15 °C/мин, поэтому данные dilatометрии для этого состава не учитывались.

На рис. 2 представлена зависимость температуры начала усадки t_0 композиционной керамики $x\text{ZrO}_2(\text{Y})-(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ от состава. Сравнение кривых рис. 1 и 2 показывает, что кинетика спекания зависит от концентрации x . Средняя скорость усадки увеличивается с ростом содержания $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. При этом температура начала заметного уплотнения (t_0) уменьшается (см. рис. 2). Так, при содержании $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

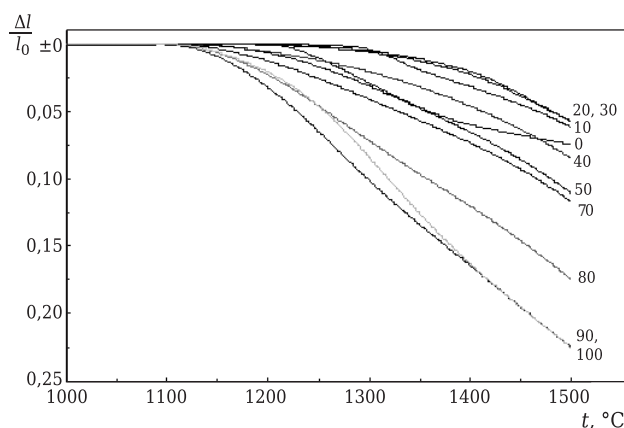


Рис. 1. Усадочные кривые композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y}) - (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ (указаны на кривых, мас. %) при постоянной скорости нагрева 5 °C/мин

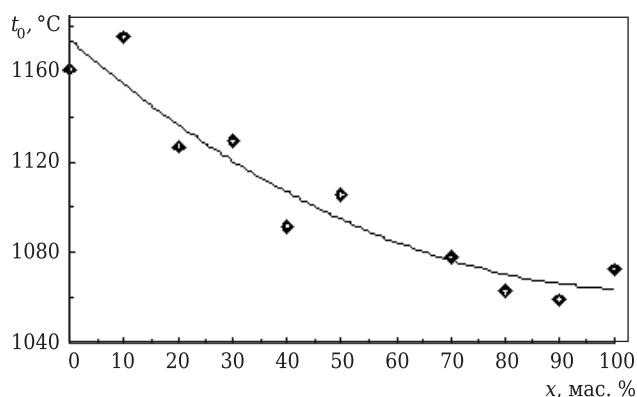


Рис. 2. Температуры начала усадки t_0 композиционной керамики составов $x\text{ZrO}_2(\text{Y}) - (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$

10 мас. % уплотнение начинается при 1175 °C. Увеличение концентрации $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ до 90 мас. % способствует снижению температуры начала уплотнения до 1059 °C (см. рис. 2). Величина усадки керамики в интервале температур $1000 < t < 1300$ °C с содержанием $\text{ZrO}_2(\text{Y}) < 30$ % мала и, напротив, для составов, в которых $x > 70$ %, значительна.

Кривые, представленные на рис. 1, имеют нелинейный характер в интервале температур выше t_0 . Оказалось, что увеличение скорости усадки, начинающееся после достижения температуры t_0 , сменяется замедлением. Исключение — состав с $x = 40$ мас. %. Его усадка монотонна. Температуры, при достижении которых в образцах каждого исследованного состава наблюдается минимум скорости усадки t_{v1} , представлены на рис. 3. Размерность шкалы скорости усадки v_1 на рис. 3 « $\times 1000$ град⁻¹» означает, что по данной оси отложены экспериментальные значения скорости усадки, выраженной в системе координат усадка – температура, умноженные на 1000. Так как измерения велись в режиме постоянной скорости нагрева (5 °C/мин), то скорость усадки удобнее выражать относительно температуры, в микрометрах на градус

Цельсия, или для относительной величины усадки единица, деленная на градус. При этом v , мкм/мин = v , мкм/(град·скорость нагрева), град/мин.

Зависимости показывают, что температура t_{v1} и величина скорости усадки v_1 при этой температуре изменяются в зависимости от концентрации $ZrO_2(Y)$, экстремумы наблюдаются в области концентраций 30 мас. % $ZrO_2(Y)$.

Температура растет с увеличением доли оксида циркония, а скорость падает в составах с преобладанием корунда ($x < 40$ мас. %). Таким образом, $ZrO_2(Y)$ действует как добавка, повышающая температуру спекания матрицы корунда [5]. При концентрациях $x > 40$ мас. % спекание управляется матрицей оксида циркония, и в этом случае корунд играет роль добавки, тормозящей спекание матрицы [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме нагрева спекание композиционной керамики составов $xZrO_2(Y)-(100-x)Al_2O_3$ протекает нелинейно. Максимальные скорости усадки и минимальные температуры начала уплотнения имеют составы с содержанием $ZrO_2(Y)$ в области 30 мас. %.

Скорость уплотнения для большинства составов композиционной керамики падает с повышением температуры. Уплотнение образцов

Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, С. Ю. Плинер, Ю. И. Комоликов. — Свердловск : УПИ, 1988. — 72 с.
2. **Hannik, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannik, P. M. Kelly, B. C. Muddle // Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 3. — P. 461–487.
3. **Moraes, M. C.** Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments / M. C. Moraes, C. N. Elias, J. D. Filho [et al.] // Mater. Res. — 2004. — № 7 (4). — P. 643–649.

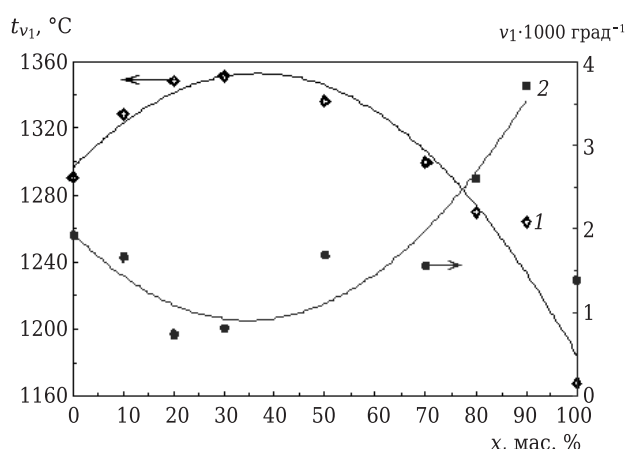


Рис. 3. Температура перегиба дилатометрической кривой t_{v1} (1) и величина первого максимума скорости усадки v_1 (2) композиционной керамики составов $xZrO_2(Y) - (100 - x)Al_2O_3$

с содержанием $ZrO_2(Y)$ 40 мас. % проходит равномерно во всем температурном интервале.

Кинетика спекания композиционной керамики состава $xZrO_2(Y)-(100-x)Al_2O_3$ зависит от природы исходных порошков и состава, тесно связана с протекающими при этом структурно-фазовыми преобразованиями в смеси.

4. **Комоликов, Ю. И.** Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев // Стекло и керамика. — 2002. — № 6. — С. 11–15.
5. **Xue, L. A.** Influence of additives on the γ -to- α transformation of alumina / L. A. Xue, I.-W. Chen // J. Mater. Sci. Lett. — 1992. — Vol. 11, № 8. — P. 443–445.
6. **Sakka, Y.** Colloidal processing and superplastic properties of zirconia and alumina-based nanocomposites / Y. Sakka, T. Suzuki, K. Morita [et al.] // Sci. Mater. — 2001. — Vol. 44. — P. 2075–2078. ■

Получено 16.03.15

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ASEAN
Ceramics
2015 Bangkok**

ASEAN Ceramics 2015

9th -11th September 2015 BITEC | Bangkok | Thailand

Southeast Asia's international exhibition of machinery, technology and materials for manufacturing whiteware, heavy clay and advanced ceramics.



**Южноазиатская международная
выставка по керамике —
ASEAN Ceramics 2015**



9–11 сентября 2015 г.

г. Бангкок, Таиланд

<http://asean ceramics.com/>

М. С. Шама¹ (✉), С. Н. Кичук¹, С. В. Костюков¹, к. т. н. П. Е. Воронов¹,
А. В. Воронова¹, к. т. н. Н. А. Попова², д. т. н. Е. С. Лукин²

¹ ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Россия

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

УДК 54.057

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАВНЕЙ НА СВОТТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ YAG:Ce

Проведенное исследование посвящено изучению свойств люминофоров YAG:Ce, полученных методом обратного гетерофазного соосаждения с последующим отжигом. Синтезированы образцы люминофоров с использованием плавней различного состава и с разным размером зерен. Определены показатели свойств полученных образцов методами электронно-зондового анализа химического состава фаз, рентгенофазового анализа и спектрофлуориметрии.

Ключевые слова: ВКВС, люминофоры YAG:Ce, иттрий-алюминиевый гранат, метод соосаждения, влияние плавней, светотехнические параметры люминофоров.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные материалы на основе YAG:Ce нашли широкое применение в светотехнических диодах белого цвета свечения. В настоящее время имеется огромное количество публикаций по синтезу и исследованию алюминиевого граната, активированного церием, однако следует отметить, что в РФ в настоящее время не были получены люминофоры на основе YAG:Ce, сравнимые по яркости и цветовым координатам с ведущими зарубежными аналогами. Имеется большое количество работ о влиянии добавок различных лантаноидов на характеристики люминофоров. В данной работе приводятся исследования по синтезу YAG:Ce с яркостью 97–100 % от яркости люминофоров компании «Intematix» и средним размером частиц не более 10 мкм. Основное внимание уделено роли минерализаторов при синтезе люминофоров.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время существует огромное количество разнообразных методов получения люминесцентных материалов для различных областей применения в науке и технике.

Иттрий-алюминиевый гранат впервые получили американские ученые Кейт и Йодер в начале 1960-х годов. С тех пор было разработано огромное число методик синтеза соединений со

структурой граната. На данный момент наиболее распространенными и отработанными являются метод твердофазных реакций, золь-гель метод, методы осаждения в виде гидроксидов и оксалатов с последующей обработкой при высоких температурах, метод «вымораживания». Этими методами можно получить гранаты, в которых иттрий и алюминий частично или полностью замещены на гадолиний, скандий, галлий, железо и другие элементы [1].

Метод синтеза функциональных материалов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. Одно из важных направлений современных исследований в области синтеза материалов на основе РЗЭ — разработка конкретных методик их создания и выявление наиболее эффективных из них [2].

Наиболее перспективными являются методы, сочетающие простоту и доступность с экологической безопасностью и высоким выходом продукта и гарантирующие достижение высоких показателей яркости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе в качестве оптимального метода синтеза выбран метод осаждения в виде гидроксидов с применением в качестве осаждающего компонента аммиака водного.

Для получения люминофора с высокой яркостью применяются высокочистые редкоземельные компоненты с чистотой не менее 99,999 % и с минимальным содержанием примесей, тушащих люминесценцию, таких как никель, железо, медь, хром. При этом необходим контроль основ-



М. С. Шама
E-mail: m-s-shama@yandex.ru

ных редкоземельных добавок, которые в ряде случаев могут выступать либо донорами, либо акцепторами передаваемой основному активатору энергии.

Для получения люминесцентных материалов с высокими светотехническими параметрами на одном из заключительных этапов синтеза проводят отмывку образцов кислотными растворами. В результате происходит дезагрегация частиц и растворение ряда нежелательных примесей, которые остаются при термообработке готовых составов. Отмывку люминесцентного материала проводят при перемешивании либо при обработке в ультразвуковой ванне. На микрофотографиях (рис. 1) видно, что до отмывки на поверхности люминесцентного материала четко фиксируется остаточное количество фторида бария (в виде белых включений), однако после проведения отмывки такие включения не наблюдаются.

Для модификации люминесцентного материала необходимо проводить поверхностную обработку готового материала, используя кремнийорганические добавки. Обработка люминесцентного состава правильно подобранными кремнийорганическими добавками создает на поверхности частиц люминофора сплошное и прочное защитное покрытие, обеспечивающее по сравнению с исходным люминофором высокую термическую и химическую стойкость, но при этом достаточно прозрачное по отношению к возбуждающему и излучаемому свету.

Одним из важных аспектов получения высокоярких люминофоров является правильный подбор тиглей для прокаливания люминесцентных материалов. Для этой цели необходимо использовать предварительно обожженные тигли из оксида алюминия с содержанием оксида не менее 99–99,5 % и с минимальным количеством оксида железа и других металлов, которые часто добавляют в состав тигля для увеличения термостойкости. Тигель следует заполнять на 80–90 % от объема. Заполнение меньшего объема тигля приводит к невозможности проведения полноценного спекания состава, что, в свою очередь, значительно снижает яркость получаемых люминофоров.

Механическое измельчение также необходимо проводить достаточно бережно, поскольку использование высокоскоростных планетарных мельниц приводит к сильной деградации и в дальнейшем также влияет на яркость.

Как известно, при синтезе люминофоров на стадии измельчения обычно вводят плавни. Введение плавня способствует увеличению скорости массопереноса, так как происходит образование жидкой фазы на поверхности реагирующих твердых веществ (обволакивание частиц), введение минерализаторов приводит также и к ускорению межзеренной кристаллизации [3].

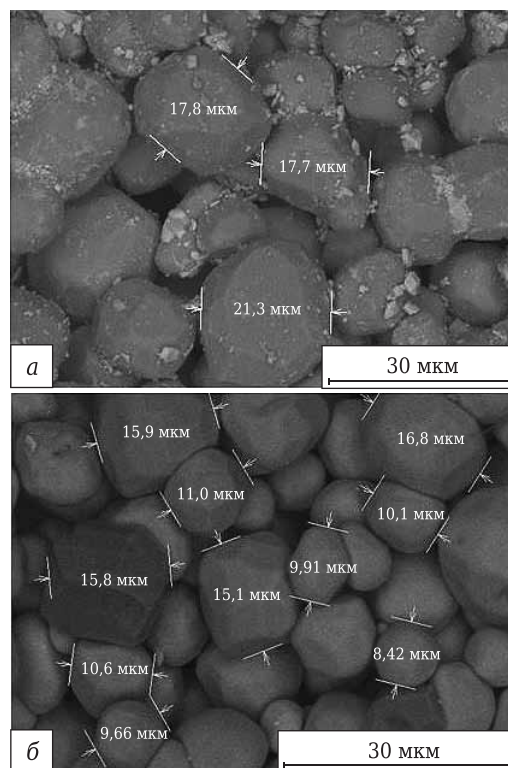


Рис. 1. Микрофотографии образцов до (а) и после (б) отмывки

В настоящей работе в качестве плавней были выбраны фторид стронция чистотой 99,9 % и фторид бария чистотой 99,5 %. Предварительный литературный анализ показал, что эти минерализаторы значительно ускоряют формирование YAG, т. е. являются катализаторами [4].

Синтез образцов осуществляли следующим способом. Полученную соосаждением смесь гидроксидов иттрия, церия и алюминия отжигали в течение 3–4 ч при 700–800 °С. Концентрация ионов церия оставалась постоянной для всех синтезов — 0,3 мас. %. Затем в полученную шихту добавляли плавни и измельчали ее 4–5 ч в шаровой мельнице. Температурную обработку шихты проводили при 1550 °С в течение 7–9 ч. Для отмывки образцов использовали 2 н. раствор азотной кислоты, отмывку вели до pH = 6÷7. Рентгенофазовый анализ и данные электронно-зондового анализа химического состава фаз показали, что применение плавней не приводит к получению однофазного продукта, кроме фазы граната, присутствует в небольших количествах фаза $Y_4Al_2O_9$, а также небольшое количество бария-алюминия. Кроме того, при введении различных соактиваторов в зависимости от концентрации могут образоваться и другие формы кристаллов алюминия с повышенным содержанием РЗЭ. Например, часто образуются срастания призматических кристаллов оксида бария-алюминия с иттрий-алюминиевым гранатом, иногда с их захватом в виде включений (рис. 2).

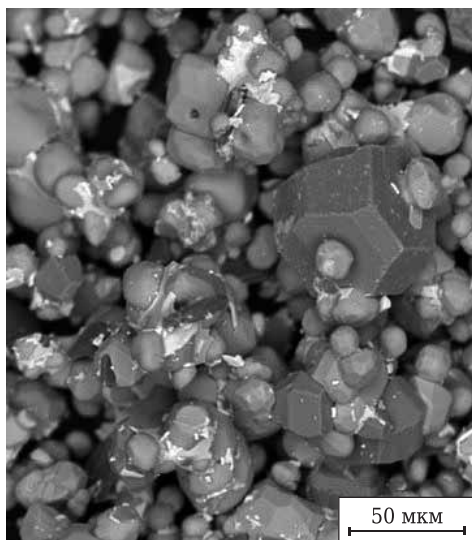


Рис. 2. Срастание призматических боченковидных кристаллов оксида бария-алюминия с иттрий-алюминиевым гранатом

Исследования проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Перед началом измерений зерна и гранулы, входящие в состав образца, наклеивали на углеродный скотч и покрывали углеродной пленкой толщиной 25–30 нм. Предварительные наблюдения показали, что изображения во вторичных электронах малоинформативны, поскольку практически не позволяют выявить фазовую неоднородность материала. С другой стороны, контрастный химический состав фаз и относительно крупные размеры индивидов (более 5 мкм) позволяют получать изображения в отраженных электронах, дающие представление о химической неоднородности материала и характеризующие его морфологические особенности. Стандартными параметрами исследования являются ускоряющее напряжение величиной 20 кВ и сила тока электронного зонда около 1 нА.

Электронно-зондовый анализ химического состава фаз выполняли на энергодисперсионном спектрометре X-Max(N)-50. Обработку полученных спектров осуществляли в программе INCA (версия 21). Энергодисперсионный метод характеризуется относительной простотой компонентного состава системы и отсутствием интерференций используемых для анализа эмиссионных линий обнаруженных в составе образца элементов. Исключением является F, у которого $K_{\alpha 1/2}$ линия интерферирует с M-сериями линий Ba и Ce. Однако в представленном образце F не встречается в значимых количествах в соединениях, содержащих Ce. Для измерений концентраций бария используются L-серии линий, а интенсивность эмиссионной линии F вычисляется с использованием заданного в программе

обработки спектров алгоритма путем деконволюции интегрального пика на основании расчетных значений интенсивностей M-серии линий этого элемента. По аналогии с измерением стандарта BaF_2 точность этой операции для измерения концентрации фтора можно оценить в 20 %.

Недоступными для энергодисперсионного измерения элементами являются водород, литий и бериллий. Жесткая интерференция эмиссионной линии бора с L-линией Cl и сериями N-линий Ba и Ce также не позволяет делать выводы о наличии или отсутствии этого элемента. Использование углеродного покрытия исключает возможность обнаружения и анализа углерода. Для остальных элементов, идентифицированных в составе фаз исследуемого образца, приведенные ниже условия измерений обеспечивают пороги обнаружения на уровне 0,03–0,07 мас. %.

Для измерения спектров возбуждения и излучения использовали спектрофлуориметр «Cary Eclipse Varian». Измерение проводили при нормальной температуре помещения 20–25 °C и относительной влажности не более 70 %.

Масса пробы люминофора, необходимая для измерения, составляла 5–7 г. Пробу затирали в кварцевую кювету с круглым отверстием толщиной 10 мм. Перед установкой в кюветное отделение спектрофотометра наружную поверхность кюветы тщательно протирали чистой хлопчатобумажной тканью. Кювету с анализируемым образцом устанавливали в кюветное отделение. Интенсивность люминесценции измеряли в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм, монохроматор возбуждения устанавливали на длину волны 450 нм. Полученные данные были доступны для дальнейшего анализа в виде таблицы в текстовом документе формата dat.

Результаты измерений на растровом электронном микроскопе показали, что использование плавней приводит к улучшению кристаллической структуры (рис. 3) и огранки кристаллов. Использование фторидов стронция и бария при синтезе гранатов увеличивает яркость на 10–15 %.

Гранаты синтезировали при следующих условиях: 1-й отжиг при 800 °C в течение 3 ч, отжиг в восстановительной атмосфере при 1550 °C в течение 7 ч, выход на температурный режим 2 ч.

При введении плавня BaF_2 *:

Масса плавня, г	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Яркость (относительно люминофоров Intermatrix), %	72	74	82	85	88	95	95

При введении плавня SrF_2 *:

Масса плавня, г	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Яркость (относительно люминофоров Intermatrix), %	73	77	82	85	88	90	90

* $\lambda_{\max} = 543$ нм.

При этом для соблюдения корректности эксперимента термообработку проводили при одной и той же температуре и при одной и той же выдержке, концентрация церия оставалась величиной постоянной. Таким образом, применение фторида бария является наиболее оптимальным для получения структуры YAG:Ce.

Далее была проведена работа по исследованию влияния гранулометрического состава фторида бария на светотехнические параметры люминофора. Для работы были выбраны образцы фторида бария квалификации х. ч. для оптических целей без предварительного размолта и фторида бария, предварительно молотого в планетарной мельнице, средний размер которого <2 мкм.

При изучении влияния степени кристалличности плавня BaF₂ на люминесцентные характеристики люминофоров условия синтеза были следующими: 1-й отжиг при 800 °С в течение 3 ч, отжиг в восстановительной атмосфере 1550 °С в течение 7 ч, выход на температурный режим 2 ч, масса навески 1 г. При введении BaF₂ фракции 2–3 мкм яркость составила 98, 99 и 99 %, при введении BaF₂ крупнокристаллического 94, 93 и 95 %; $\lambda_{\text{max}} = 543$ нм. При применении предварительно размолотого фторида бария наблюдается прирост яркости 5–7 %. Таким образом, одним из перспективных направлений следует считать применение мелкодисперсных плавней при синтезе люминофоров на основе YAG.

Библиографический список

1. **Сокульская, Н. Н.** Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов : дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь, 2004. 141 с.
2. Fluorescent lamp including fi red non-luminescent material : Pat. USA, № 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01 J 61/38 / S. Fujino - fil. 31.01.1995 ; publ. 03.25.1997. Vol. 150.
3. **Бендерский, Л. А.** Разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств некоторых окисных

люминофоров, активированных Ce и Eu : дис. ... канд. техн. наук. Ленинград, 1977. 145 с.

4. **Ohno, K.** The synthesis and particle-growth mechanism of bright green phosphor: YAG:Tb / K. Ohno, T. Abe // Electrochem. Soc. — 1994. — Vol. 141, № 5. ■

Получено 29.04.15

© М. С. Шама, С. Н. Кичук, С. В. Костюков,
П. Е. Воронов, А. В. Воронова, Н. А. Попова,
Е. С. Лукин, 2015 г.

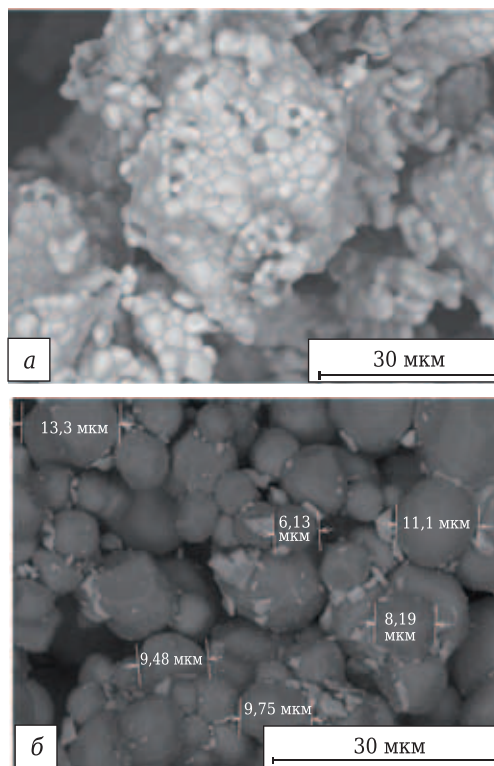


Рис. 3. Микрофотографии образцов, синтезированных при различных условиях: а — при отсутствии плавня; б — при применении плавня

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015

Technologies · Innovations · Materials

October 20 – 23 · Messe München

ceramitec.de



Ceramitec 2015 — Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г

г. Мюнхен Германия

<http://www.ceramitec.de/en/home>

Д. х. н. **Р. А. Апакашев**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉)

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 662.997:[661.665.2:669.27

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Предложен энергосберегающий способ синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама, в котором в качестве исходного вольфрамсодержащего сырья использовали паравольфрамат аммония, спрессованный с углеродсодержащим материалом. Предложенный способ синтеза карбида вольфрама обеспечивает существенное энергосбережение вследствие снижения температуры и уменьшения длительности нагрева исходных реагентов. Показано преобладание в синтезированном материале частиц карбида вольфрама, соответствующих двум основным размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм. Для частиц микронного диапазона характерно наличие четкой огранки, отсутствующей у наноразмерных частиц.

Ключевые слова: огнеупорная керамика, карбид вольфрама, высокодисперсный порошок, синтез, энергосбережение.

В качестве компонентов огнеупорной керамики часто используются материалы, не содержащие в своем составе кислород. В связи с этим промышленное значение приобрели такие характеризующиеся высокотемпературной стойкостью карбиды, как WC, SiC, TaC, TiC [1]. Огнеупоры, изготовленные из этих материалов, обладают повышенными прочностью и коррозионной стойкостью, а также устойчивы к длительному действию высоких температур.

Распространенный способ получения керамики — спекание порошков. При этом имеет значение дисперсность исходного огнеупорного материала. Малый размер частиц спекаемого порошка способен существенно повысить эксплуатационные параметры огнеупорной керамики. Однако получение нано- и микродисперсных порошков различных материалов — энергозатратный процесс, что формирует их высокую стоимость.

Настоящая работа проведена с целью разработки энергосберегающего способа получения высокодисперсного порошка карбида вольфрама. Энергосбережение достигается вследствие снижения температуры и уменьшения длительности синтеза. При этом дополнительно уменьшаются материальные затраты за счет использования доступного вольфрамсодержащего сырья.

Известные способы получения карбидов тугоплавких металлов, как правило, основаны на восстановлении металлосодержащего окисленного сырья с одновременной карбидизацией. При получении карбидов исходят из соответствующих оксидов, которые карбидизируют углеродсодержащим материалом при температурах, составляющих 50–75 % температуры плавления карбидов. Карбид вольфрама удается получать в обычных печах при 1573–1673 К из смеси порошков металлического вольфрама и углеродсодержащего материала. Как правило, карбидизацию ведут в восстановительной (часть — водородной) атмосфере [2–4].

Существенно увеличивает как затраты энергии на получение конечного продукта, так и его себестоимость способ получения наноразмерного порошка карбида вольфрама, включающий нагрев смеси порошка вольфрама и графита в герметичном реакторе. При этом используют порошок вольфрама с размером частиц 10–200 нм, нагрев осуществляют в течение длительного времени (до 70 ч), постоянно вращая герметичный реактор [5].

Минимизировать отмеченные недостатки распространенных способов получения высокодисперсного порошка карбида вольфрама нам удалось, используя в качестве исходного сырья порошок паравольфрамата аммония, спрессованный с углеродсодержащим восстановителем. Использование паравольфрамата аммония обеспечивает существенное энергосбережение, обусловленное уменьшением общей длительности процесса, а также возможностью синтеза при температуре, не превышающей 1273 К. Использование вместо нанопорошка металлического вольфрама порошка параволь-



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

фрамата аммония дополнительно снижает себестоимость получаемого карбида вольфрама.

Паравольфрамат аммония является промежуточным продуктом в распространенном технологическом процессе получения металлического вольфрама из соответствующего концентрата. При нагревании паравольфрамата аммония первоначально происходит его разложение с образованием WO_3 . Затем оксид вольфрама (III) восстанавливают до металла. Товарный паравольфрамат аммония представляет собой рассыпчатый порошок белого цвета, не содержащий комков. Средний размер частиц порошка 25–50 мкм. В процессе термического разложения паравольфрамата размер частиц уменьшается.

Как отмечено выше, вольфрам карбидизируют в восстановительной водородной атмосфере. Однако высокая температура и повышенная концентрация водорода способствуют спеканию частиц. Поэтому полученный продукт подвергают механическому размолу для достижения необходимого размера частиц карбида вольфрама, например равного 4,0–9,0 мкм.

В предлагаемом способе синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама стадии разложения паравольфрамата аммония, восстановления оксида вольфрама (III) и последующей карбидизации металла совмещены. Прессование исходных реагентов способствует увеличению площади контакта поверхности частиц и активизирует химическое взаимодействие углеродсодержащего материала и металлического вольфрама, образующегося из паравольфрамата аммония.

Энергосберегающий синтез высокодисперсного порошка карбида вольфрама апробирован в лабораторных условиях (рис. 1).

Шихту готовили из паравольфрамата аммония и углеродсодержащего материала. Углеродсодержащий материал — порошок активированного угля брали в количестве, на 30–40 % превышающем его стехиометрическое количество для образования карбида вольфрама WC . Шихту помещали в форму для прессования и подвергали давлению не менее $1 \cdot 10^3$ МПа. Прессованные заготовки в форме брикетов помещали в герметичный реактор. Реактор соединяли с атмосферой через гидрозатвор, нагревали до 1273 К и выдерживали при этой температуре 3 ч.

Гидрозатвор (см. рис. 1), соединяющий внутренний объем реактора с атмосферой, обеспечивает повышенное давление восстановительной атмосферы оксида углерода (II) и водорода. Образованию оксида углерода (II) способствует избыток угля и недостаток кислорода в замкнутом пространстве реактора. Газообразный водород образуется при термическом разложении аммиака, выделяющегося при нагревании па-

равольфрамата аммония. Водородсодержащая восстановительная атмосфера обеспечивает полное восстановление металлического вольфрама (III) и его карбидизацию. Относительно невысокая температура в реакторе и малая продолжительность процесса синтеза минимизируют спекание и рост зерен за счет собирательной рекристаллизации получаемого карбида. Это обеспечивает получение высокодисперсного продукта. Важно, что разложение паравольфрамата аммония происходит с выделением газообразных продуктов, не загрязняющих синтезируемый карбид.

После высокотемпературной выдержки реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт извлекали из реактора и отмывали от свободного углеродсодержащего материала сначала водой, а затем этиловым спиртом. Максимальный выход WC составил 94,0 %.

Оптимальные значения давления прессования исходной шихты, соотношения количеств компонентов в шихте, а также объемов прессованных заготовок и внутреннего пространства реактора, температуры и времени получения (прокаливания) продукта установлены опытным путем. Отклонения от оптимальных параметров снижают выход продукта.

Морфологию и химический состав полученного высокодисперсного порошка карбида вольфрама исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Carl Zeiss EVO 40», оборудованного приставкой для химического микроанализа. По данным химического анализа, карбид вольфрама по содержанию углерода близок к стехиометрической формуле. Массовая доля углерода в карбиде не выходит за пределы 5,8–6,2 %. Кроме вольфрама и

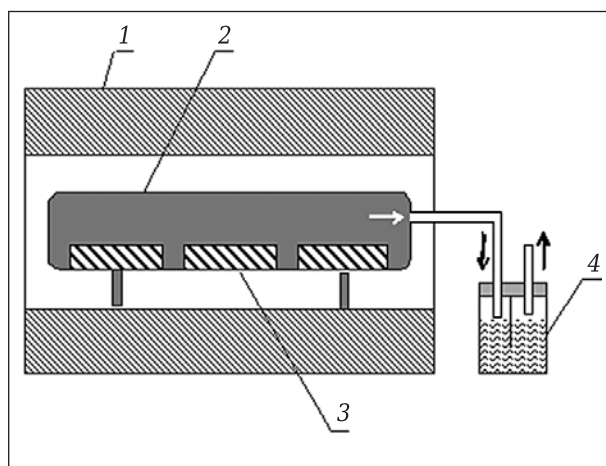


Рис. 1. Схема лабораторной установки для синтеза карбида вольфрама: 1 — нагревательная печь; 2 — реактор; 3 — брикеты из паравольфрамата аммония и активированного угля; 4 — гидрозатвор. Стрелками указано направление отвода избыточного давления реакционных газов

углерода, в карбиде установлено наличие кислорода, массовая доля которого в отдельных частицах достигает 2,1 %.

Характерная микроструктура порошка синтезированного карбида вольфрама, позволяющая оценить геометрию и линейные размеры его отдельных частиц, показана на рис. 2. В синтезированном материале отмечается количественное преобладание частиц карбида вольфрама, соответствующих двум размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм. В результате морфология полученного порошка WC представлена крупными частицами карбида вольфрама, окруженными мелкими частицами. При этом для частиц микронного диапазона характерно наличие четкой огранки, отсутствующей у наноразмерных частиц [6].

Таким образом, предложенный способ синтеза карбида вольфрама WC обеспечивает существенное энергосбережение за счет понижения температуры и уменьшения длительности нагрева реагентов. Использование паравольфрамата аммония в качестве исходного сырья также снижает материальные затраты на получение карбида вольфрама.

Способ позволяет получать высокодисперсный карбид вольфрама. В синтезированном

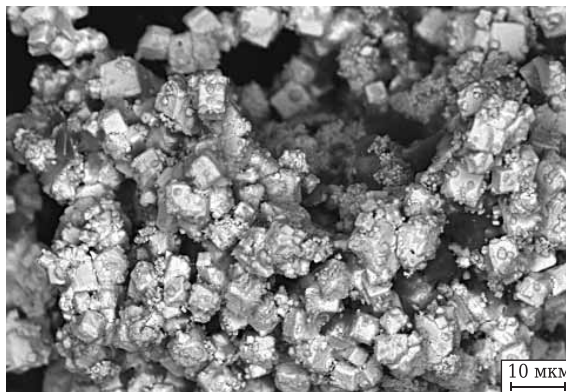


Рис. 2. Микроструктура синтезированного порошка карбида вольфрама WC

материале преобладают частицы карбида вольфрама, соответствующие двум основным размерным диапазонам: 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм.

Результаты настоящей работы получены в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Библиографический список

1. **Ершова, Т. Б.** Разработка и получение порошковых материалов с использованием вольфрамсодержащего минерального сырья / Т. Б. Ершова, А. Д. Верхотуров, В. Л. Бутуханов // Перспективные материалы. — 2011. — № 4. — С. 86–91.
2. **Фальковский, В. А.** Твердые сплавы / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко. — М.: ИД «Руда и Металлы», 2005. — 416 с.
3. **Кучменова, М. К.** Анализ состояния и перспективы производства ультрадисперсных и нанокристаллических порошков карбида вольфрама / М. К. Кучменова // Российское предпринимательство. — 2010. — № 1. — С. 90–94.
4. **Курлов, А. С.** Фазовые равновесия в системе W – C и карбиды вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 7. — С. 687–708.

5. **Пат. 2414992 РФ.** Способ получения нанопорошка карбида вольфрама / Архипов В. А., Ворожцов А. Б., Ворожцов С. А. и др. — № 2009101478 ; заявл. 19.01.09 ; опубл. 27.03.10.
6. **Давыдов, С. Я.** Утилизация пыли печей кальцинации глинозема, содержащей наночастицы / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. Н. Корюков // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 10–13. ■

Получено 10.12.14

© Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

www.ccs-cicc.com/CICC-9

г. Гуйлинь, Китай

Д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), **И. В. Крюков**, к. т. н. **О. А. Аверкова**
ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический
университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 533.6:628.51:662.997

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ В АСПИРАЦИОННОМ УКРЫТИИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ

С использованием численного и натурного экспериментов моделируется процесс рециркуляции воздуха в системе загрузочный канал – байпасная камера, установленной на входе в аспирационное укрытие.

Ключевые слова: аспирационное укрытие, рециркуляция, байпасирование.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее надежным, но энергоемким способом локализации пылевыведений является применение аспирационных укрытий [1, 2]. Для снижения энергоемкости аспирационного укрытия необходимо снизить объемы аспирации, которые складываются из объема эжектируемого воздуха [3–6] и объема воздуха, поступающего через неплотности [7–15]. Один из способов снижения объема эжектируемого воздуха — байпасирование, при котором используется рециркуляция воздуха.

Цель работы — исследование явления рециркуляции воздуха при торцевом перетекании воздуха в системе загрузочный канал – байпасная камера, устанавливаемой на входе в аспирационное укрытие.

НАТУРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка состоит из нижнего короба, выполненного из ДВП, верхнего короба (картонного), загрузочной трубы из ПВХ, цилиндрической байпасной камеры, скрученной из листового пластика ПЭТ. В нижнем коробе установлена вертикальная перегородка, разделяющая полость короба на приемную и аспирируемую. Загрузочная труба и байпасная камера соединяют нижний и верхний короба укрытия. Загрузочная труба закреплена на нижнем коробе посредством шпильки, проходящей через полость короба. На верхней крышке нижнего короба сделано круглое отверстие диаметром, равным диаметру байпасной камеры. Байпасная камера опирается на шпильку. Верхние части байпасной камеры и загрузочной трубы соедине-

ны шпилькой, которая не дает загрузочной трубе падать, и поддерживает ее соосно с байпасной камерой. Верхний короб с проделанным круглым отверстием надевается на байпасную камеру. В центре загрузочной трубы находится осевой вентилятор, который моделирует поток эжекционного воздуха. На боковой стенке нижнего короба (аспирируемая часть) установлен осевой вентилятор, удаляющий воздух из короба. Щели на соединениях заизолированы. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1 и 2. Для визуализации динамики воздушных потоков использовался дым, подаваемый через трубочку в байпасную камеру.

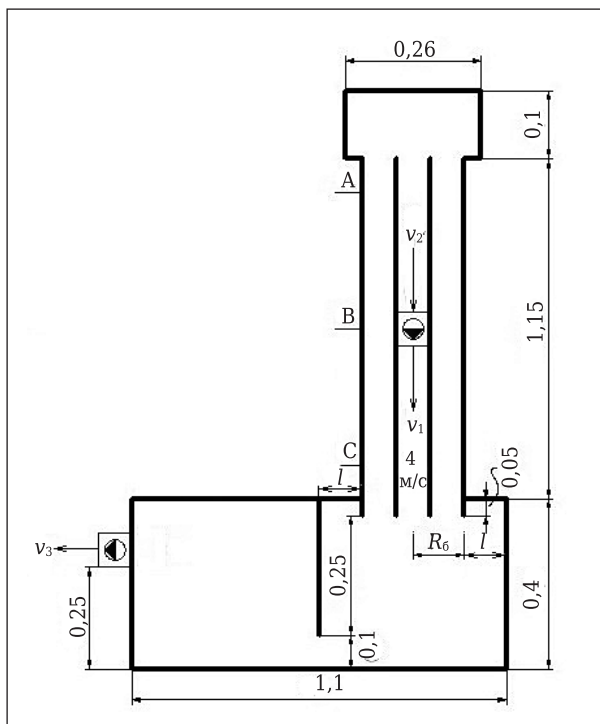


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

✉
К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

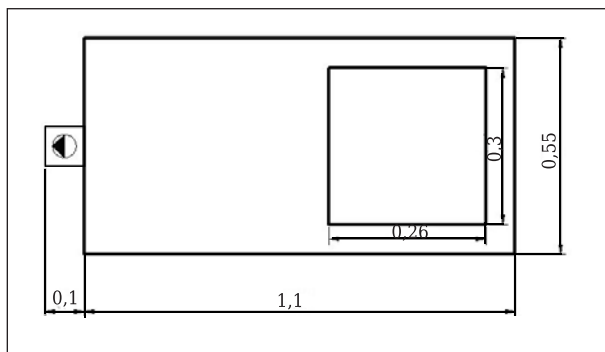


Рис. 2. Вид сверху экспериментальной установки

При диаметре байпасной камеры 0,2 м и работе нагнетающего вентилятора дым поднимался вверх (рис. 3). Следовательно, в верхнем коробе и по всей длине байпасной камеры образовалось разрежение. При совместной работе вентиляторов (рис. 4) дым также двигался вверх, но настилаясь на боковую стенку байпасной камеры (настиление могло происходить из-за сильной подачи дыма). Измерения скорости воздуха термоанемометром при совместной работе вентиляторов показали, что скорость движения воздуха от стенки загрузочной трубы к стенке байпасной камеры возрастает. При работе вытяжного вентилятора наблюдался (рис. 5) эффект, аналогичный тому, который был при работе двух вентиляторов, только воздух двигался вниз по байпасной камере. Это показывает, что разрежение, создаваемое вытяжным вентилятором, действует не только в аспирируемой части короба, но и в приемной.

При задымлении байпасной камеры диаметром 0,25 м наблюдалось следующее. При работе нагнетающего вентилятора дым поднимался вверх, так же как и при совместной работе вентиляторов. При работе вытяжного вентилятора восходящий воздушный поток наблюдался в точке С (см. рис. 1). В точках В и А поток дыма, подаваемого через трубочку, не отклонялся, а лишь ударялся о стенку байпасной камеры и, уже рассеявшись, опускался вниз.

Задымление установки производилось также посредством создания дыма в приемной камере при поджигании горючего материала (бумаги). При работе нагнетающего вентилятора и совместной работе вентиляторов дым заполнял полость байпасной камеры и полость верхнего короба. Наблюдались также отрывы частиц прогоревшей бумаги, которые устремлялись в байпасную камеру. При работе нагнетающего вентилятора были замечены движение дыма в аспирируемую часть короба и выход его через отверстие, в котором установлен вытяжной вентилятор. Это показывает, что часть воздуха, подающегося в приемную камеру нагнетающим вентилятором, уходит в аспирируемую часть короба.

Были проведены измерения скорости воздуха в канале цилиндрической байпасной камеры при значениях ее диаметра 0,2, 0,25 и 0,3 м, размер l соответственно 0,175, 0,15, 0,125 м. Диаметр



Рис. 3. Движение дыма при работе нагнетающего вентилятора



Рис. 4. Движение дыма при совместной работе вентиляторов



Рис. 5. Работа вытяжного вентилятора

загрузочной трубы 0,1 м, так же как диаметр трубы, где установлен вытяжной вентилятор.

Скорости воздуха в загрузочной трубе измеряли термоанемометром «Testo 425». Скорость воздуха в загрузочной трубе при работе нагнетающего осевого вентилятора изменялась в зависимости от глубины погружения прибора и была максимальной у внутренней стенки трубы. Это объясняется тем, что осевой вентилятор не нагнетает воздух равномерно по сечению трубы, а «разбрасывает» его по внутренним стенкам. Средняя скорость подачи воздуха составила 4 м/с.

Скорость в канале байпасной камеры измеряли на расстоянии 1,0–1,5 см от стенки загрузочной трубы в трех точках (А, В, С). Точки А и С удалены от краев байпасной камеры на 10 см. Точка В находится в середине длины байпасной камеры на расстоянии 60 см от верхнего короба. Согласно полученным значениям скорость воздуха при движении из нижней точки в верхнюю уменьшается. Среднее значение скоростей воздуха в точках А и С приблизительно равно скорости в точке В. Значения скоростей при различных диаметрах байпасной камеры приведены в табл. 1.

Значения скоростей при совместной работе вентиляторов практически не отличались от значений, полученных при работе лишь нагнетающего вентилятора. При приближении измерительного элемента к внутренней стенке байпасной камеры наблюдался рост скорости воздуха до 3–4 м/с. При работе одного нагнетающего вентилятора таких резких изменений скорости не наблюдалось. Задымление байпасной камеры при совместной работе вентиляторов показало, что воздух движется вверх.

Представляло интерес определить влияние рециркуляции на скорость v_3 вытесняемого из укрытия воздуха. Для этого рассматривали случаи с перекрытием байпасной камеры (отсутствие рециркуляции) и без ее перекрытия (присутствие рециркуляции). Байпасную камеру перекрывали в верхней части. В обоих случаях работал только нагнетающий вентилятор. Вытяжной вентилятор был выключен. Скорость v_3 измеряли в различных точках сечения выхода из укрытия и усредняли. Замеры проводились при глубине погружения прибора 1,0–1,5 см на расстоянии 5 см от стенки крепления вентилятора. Измерения проводили при наличии верхнего короба и без него (табл. 2). Как видно из результатов, рециркуляция воздуха оказывает существенное влияние на скорость воздуха, вытесняемого из укрытия.

Величина $\delta = (v_3^c - v_3^b)/v_3^c \cdot 100$ % снижения скорости v_3^b без перекрытия байпасной камеры относительно скорости v_3^c воздуха с перекрытием байпасной камеры существенна и достигает наибольшего значения при диаметре D_6 байпасной камеры 0,20–0,25 м.

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Вычислительный алгоритм строился на основе метода граничных интегральных уравнений [16].

По границе S области течения непрерывно размещались фиктивные источники (стоки) неизвестной заранее интенсивности $q(\xi)$. Их величины должны быть таковы, чтобы их суммарное воздействие на точки границы индуцировало в них заданные значения нормальной составляющей скорости, т. е. выполнялись граничные условия.

Значение скорости в произвольной точке x области вдоль единичного вектора $\vec{n}$ определится из следующей формулы:

$$v_n(x) = \int_S F_2(x, \xi) q(\xi) dS(\xi), \quad (1)$$

где $S(\xi)$ означает, что ξ является переменной интегрирования; функция $F_2(x, \xi) = \frac{1}{2\pi} \frac{(x_1 - \xi_1)n_1 + (x_2 - \xi_2)n_2}{(x_1 - \xi_1)^2 + (x_2 - \xi_2)^2}$ выражает влияние на точку $x(x_1, x_2)$ единичного источника, расположенного в точке $\xi(\xi_1, \xi_2)$ вдоль единичного вектора $\vec{n} = \{n_1, n_2\}$.

Формула (1) являлась бы решением задачи, если бы интенсивности $q(\xi)$ были известны. Для их определения устремим внутреннюю точку x к граничной точке x_0 вдоль направления внешней нормали. Получим следующее выражение:

$$v_n(x_0) = \int_S^* F_2(x_0, \xi) q(\xi) dS(\xi), \quad (2)$$

где интеграл имеет особенность, что обозначено *. Действительно, $\lim_{x_0 \rightarrow \xi} F_2(x_0, \xi) = \infty$. Такое интегральное уравнение называется сингулярным.

Таблица 1. Экспериментальные значения скоростей воздуха в цилиндрической байпасной камере*

D_6 , м	Работа нагнетающего вентилятора			v_{cp} , м/с	$Q_{цир}$, м ³ /с	Совместная работа вентиляторов			v_{cp} , м/с	$Q_{цир}$, м ³ /с	η
	А	В	С			А	В	С			
0,2	1,02	1,08	1,2	1,11	91,4	1,0	1,074	1,19	1,09	91,0	2
0,25	0,67	0,73	0,96	0,81	108,3	0,49	0,6	0,87	0,68	89,0	2,5
0,3	0,34	0,45	0,7	0,52	101,7	0,32	0,35	0,49	0,4	79,1	3

* D_6 — диаметр байпасной камеры; v_{cp} — средняя скорость воздуха; $Q_{цир}$ — объем циркулируемого воздуха; η — отношение диаметра байпасной камеры к диаметру загрузочной трубы. При расчете $Q_{цир}$ принимались значения скорости в точке В.

Таблица 2. Экспериментальные значения скорости воздуха, вытесняемого из аспирационного укрытия

D_6 , м	Без верхнего короба			С верхним коробом		
	v_3^b , м/с	v_3^c , м/с	δ^* , %	v_3^b , м/с	v_3^c , м/с	δ^* , %
0,15	1,32	2,76	52	0,76–0,78	1,12	30–32
0,20	0,78	2,4	68	0,45–0,48	0,77	38–42
0,25	0,57	1,95	71	0,41	0,55	34
0,30	0,44	1,33	67	0,3–0,37	0,47	21–36

* δ — относительная погрешность.

Однако интеграл в выражении (2) является сходящимся. Если окружить точку ξ полуокружностью бесконечно малого радиуса и вычислить интеграл по ней, то он будет равен $-\frac{1}{2}q(x_0)$.

Таким образом, получим

$$v_n(x_0) = -\frac{1}{2}q(x_0) + \int_S F_2(x_0, \xi) q(\xi) dS(\xi), \quad (3)$$

где интеграл уже не содержит точку $x_0 = \xi$.

Граничное интегральное уравнение (3) является интегральным уравнением Фредгольма 2-го рода. Аналитически оно не решается для областей с произвольными границами, поэтому применяется следующий численный метод его решения. Граница области течения разбивается на прямолинейные отрезки (граничные элементы). Вдоль каждого из отрезков интенсивность источников (стоков) не изменяется. Тогда, записав уравнение (3) для середин x_0^p каждого p -го из N полученных отрезков, получим систему N линейных алгебраических уравнений с N неизвестными $q(\xi^1), q(\xi^2), K, q(\xi^N)$:

$$-\frac{1}{2}q(x_0^p) + \sum_{\substack{k=1, \\ k \neq p}}^N q(\xi^k) \int_{\Delta S^k} F_2(x_0^p, \xi^k) dS(\xi^k) = v_n(x_0^p), \quad p = 1, 2, K, N, \quad (4)$$

где ξ^k — произвольная точка k -го отрезка; ΔS^k — k -й отрезок.

Решив эту систему уравнений и определив неизвестные интенсивности источников (стоков), можно определить искомую скорость во внутренней точке вдоль заданного направления по формуле

$$v_n(x) = \sum_{k=1}^N q(\xi^k) \int_{\Delta S^k} F_2(x, \xi^k) dS(\xi^k). \quad (5)$$

На основе приведенных основных расчетных соотношений была разработана компьютерная программа, с помощью которой был выполнен ряд вычислительных экспериментов, соответствующих ранее выполненным натурным.

Для сведения задачи к плоскости (рис. 6) круги преобразовывались в прямоугольники с длиной равной 0,275 м. Например, радиус загрузочной трубы, как и радиус трубы, где установлен вытяжной вентилятор, будет соответствовать полуширине $a = \pi R_T^2 / (2 \cdot 0,275) = \pi \cdot 0,05^2 / 0,55 = 0,14$ м; величина $b = \pi R_6^2 / (2 \cdot 0,275)$.

Граница области дискретизировалась набором около 11000 прямолинейных отрезков. Скорость $v_1 = 4$ м/с постоянна для всех вычислительных экспериментов.

Вычислительные эксперименты при постоянном радиусе байпасной камеры $R_6 = 0,1$ м (рис. 7) и разной скорости v_3 в вытяжной трубе показали, что скорость рециркулируемого воздуха в байпасной камере (табл. 3) снижается при увеличении скорости вытяжки v_3 . При $v_3 = v_4 = 4$ м/с рециркуляции не наблюдается. Заметим также, что при увеличении v_3 уменьшается область рециркуля-

ции и в самом аспирационном укрытии, которая еще заметна на рис. 7, а, б. При дальнейшем увеличении скорости этой рециркуляционной области внутри укрытия не наблюдается. При увеличении радиуса байпасной камеры и постоянной скорости вытяжки v_3 (рис. 8) скорости в характерных точках байпасной камеры снижаются (см. табл. 3), что согласуется с экспериментальными замерами (см. табл. 1).

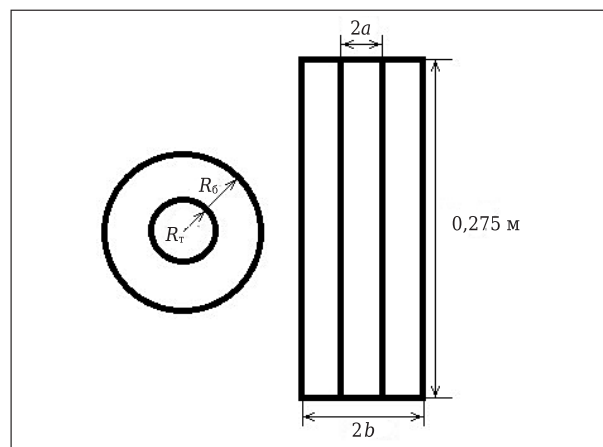


Рис. 6. Сведение задачи к плоскости

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При снабжении загрузочного канала аспирационного укрытия байпасной камерой, где перетекание воздуха осуществляется на их торцах, возникает рециркуляция воздуха. Экспериментально доказано, что явление рециркуляции воздуха способствует снижению расхода воздуха, вытесняемого из укрытия, а значит, и объема эжектируемого воздуха. Наиболее рациональным представляется соотношение диаметра байпасной камеры к диаметру загрузочной трубы 2,0–2,5. В этом случае объем эжектируемого воздуха может быть снижен не менее чем на 40 %.

В результате численного и натурального экспериментов показано, что скорость рециркуляционного воздуха снижается при увеличении радиуса байпасной камеры. Величины скорости удовлетворительно согласуются и отличаются друг от друга не более чем на 20 %. Вычислительный эксперимент показывает, что при уве-

Таблица 3. Величины скорости в характерных точках байпасного канала, м/с

Рисунок	v_A	v_B	v_C
7, а	1,18	1,19	1,18
7, б	0,945	0,962	0,944
7, в	0,612	0,624	0,612
7, г	0,279	0,287	0,281
7, д	0	0	0
8, а	0,78	0,80	0,78
8, б	0,487	0,505	0,489

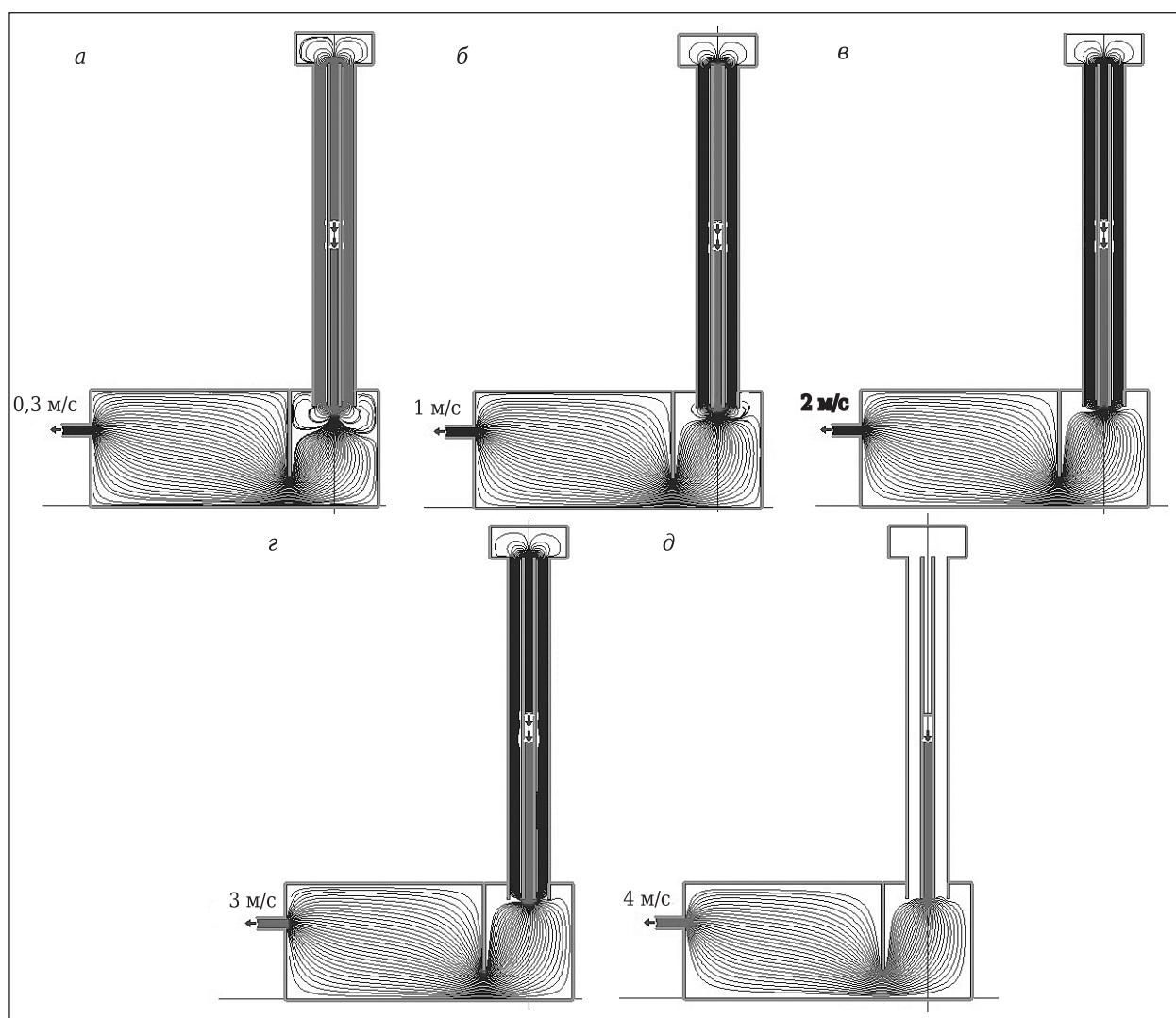


Рис. 7. Линии тока в аспирационном укрытии при $R_b = 0,1$ м: а–г — начало; д — окончание

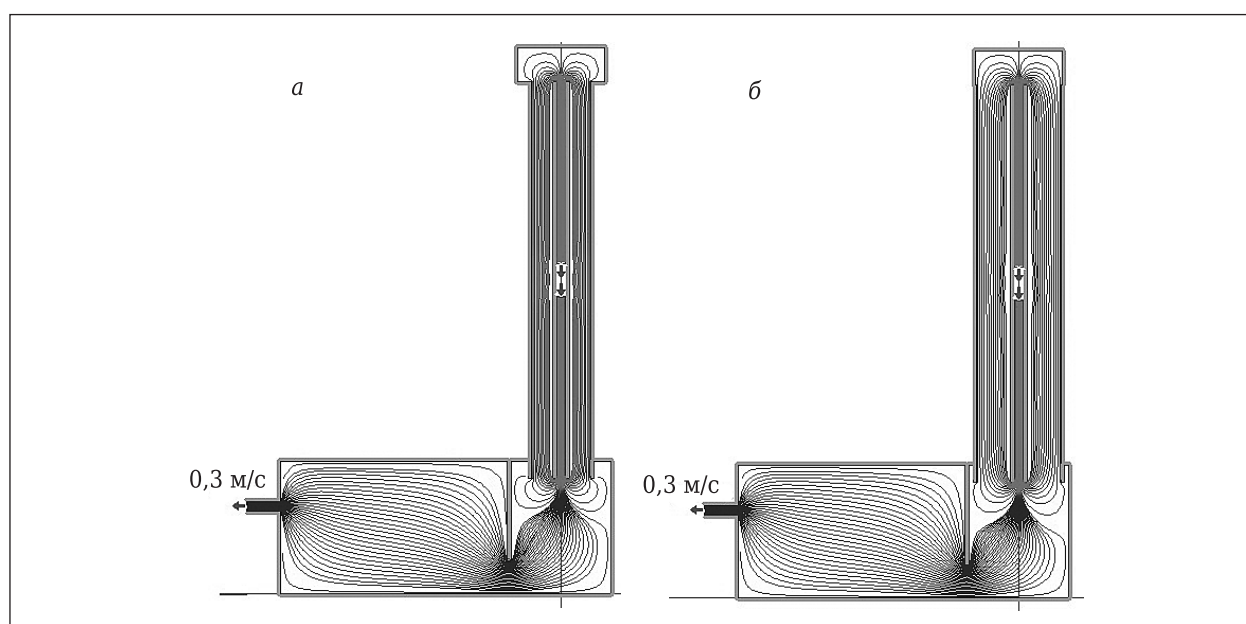


Рис. 8. Линии тока при разных радиусах байпасного канала R_b , м: а — 0,125; б — 0,15

личении скорости воздуха, отсасываемого из аспирационного укрытия, скорость рециркуляции снижается вплоть до нуля. Однако натурный эксперимент такого явления не улавливает.

Библиографический список

1. **Logachev, I. N.** Industrial air quality and ventilation: controlling dust emissions / *I. N. Logachev, K. I. Logachev*. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — 417 p.

2. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузках сыпучих материалов / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 66–70.

Logachev, I. N. Methods and means of reducing the power requirements of ventilation systems in the transfer of free-flowing materials / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.

3. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 1. Вывод гидродинамических уравнений эжекции воздуха потоком сыпучего материала в перфорированном желобе с байпасной камерой / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 51–56.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 1. Derivation of hydrodynamic equations of air ejection by a stream of free-flowing material in a perforated trough with bypass chamber / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 70–76.

4. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 2. Определение эффективности использования рециркуляционных течений / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 60–64.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 2. Determining the efficiency of recirculating flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 164–168.

5. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 3. Расчет погрузочного устройства и предложения по его совершенствованию / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 57–61.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 3. Design of loading device and suggestions for its improvement / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 255–260.

6. **Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоёмкости систем аспирации. Часть 4. Теоретические предпосылки создания пылеокалывающих устройств с закрученными воздушными потоками / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 53–58.

Logachev, I. N. Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 4. Theoretical prerequisites for the creation of dust localizing devices with swirling air flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 365–370.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-41-08005р_офи_м) и совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-103.2014.1).

7. **Аверкова, О. А.** Численное моделирование воздушных течений на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / *О. А. Аверкова, В. Ю. Зоря, И. Н. Логачёв* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 31–36.

Averkova, O. A. Numerical simulation of air currents at the inlet to slot leaks of ventilation shelters / *O. A. Averkova, V. Yu. Zorya, I. N. Logachev* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 177–182.

8. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе в щелевые неплотности аспирационных укрытий / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 56–60.

9. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрывных потоков на входе в круглые всасывающие каналы с кольцевыми экранами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 57–61.

Averkova, O. A. Modeling detached flows at the inlet to round suction flues with annular screens / *O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 425–429.

10. **Логачёв, И. Н.** Моделирование отрывных течений вблизи всасывающей щели / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, В. Ю. Зоря* [и др.] // Вычислительные методы и программирование. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 43–52.

11. **Логачёв, И. Н.** Математическое моделирование отрывных течений при входе в экранированный плоский канал / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Вычислительные методы и программирование. — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 68–77.

12. **Логачёв, И. Н.** Математическое моделирование струйного течения воздуха при входе в плоский канал с козырьком и непроницаемым экраном / *И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова* // Вычислительные методы и программирование. — 2010. — Т. 11, № 2. — С. 160–167.

13. **Аверкова, О. А.** Моделирование потенциальных течений с неизвестными границами на основе стационарных дискретных вихрей / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // Вычислительные методы и программирование. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 213–219.

14. **Аверкова, О. А.** Моделирование отрыва потока на входе во всасывающие каналы в областях с разрезами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* // Вычислительные методы и программирование. — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 298–306.

15. **Аверкова, О. А.** Закономерности отрывного течения при входе в выступающий канал с экранами / *О. А. Аверкова, И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв* [и др.] // Ученые записки ЦАГИ. — 2013. — Т. 44, № 2. — С. 33–49.

Averkova, O. A. The principles of separated flow at the inlet of the protruding duct with screens / *O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev* [et al.] // *TsAGI Science Journal*. — 2013. — № 2. — P. 219–243.

16. **Бреббия, К.** Методы граничных элементов / *К. Бреббия, Ж. Теллес, Л. Вроубел*. — М. : Мир, 1987. — 525 с. ■

Получено 05.02.15

© К. И. Логачёв, И. В. Крюков, О. А. Аверкова, 2015 г.



И. А. Иконникова¹, Е. З. Коварская² (✉), д. т. н. Б. Л. Красный¹,
д. т. н. И. Б. Москобенко², д. т. н. А. И. Потапов³

¹ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

² ООО «ЗВУК», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.76.017:620.179.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТИГЛЕЙ И ДРУГИХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ*

Показана возможность неразрушающего контроля физико-механических свойств огнеупорных изделий достаточно сложной формы, выпускаемых ЗАО «НТЦ «Бакор», на примере многолетнего опыта производственного контроля качества высокоогнеупорных керамических тиглей различных размеров и характеристик.

Ключевые слова: высокоогнеупорные тигли, неразрушающий контроль, физико-механические свойства, собственная частота, скорость распространения акустических волн.

Современные огнеупорные изделия в зависимости от назначения имеют широкий диапазон форм, размеров и изготавливаются из материалов с существенно различными физико-механическими свойствами. Действующими нормативными документами в основном регламентируются механические характеристики — прочность, плотность, пористость, определяемые разрушающими методами на специальных образцах, вырезанных из изделий, представляющих собой выборку из технологической партии. При этом технология изготовления всех видов огнеупорных изделий не всегда гарантирует полную идентичность свойств в отдельной технологической партии, а условия эксплуатации требуют обеспечения именно подбора комплектов изделий, имеющих физико-механические свойства в заданном, в ряде случаев достаточно узком, диапазоне.

Надежную оценку свойств огнеупоров с обеспечением сплошного контроля в настоящее время можно получать, применяя методы неразрушающего контроля (НК) изделий [1]. Все большее распространение для НК огнеупорных изделий начинают находить акустические методы, основанные на определении скорости распространения акустических волн C_l по результатам измерения частот собственных колебаний изделий [2]. Весьма информативным

параметром при проведении акустического контроля является звуковой индекс (градиация скорости C_l с шагом 200 м/с по ГОСТ Р 52710).

Определение физико-механических характеристик материала изделий основано на связи частот их собственных колебаний со скоростью распространения акустических волн в материале, из которого они изготовлены.

Известно, что

$$f_i = F_i \cdot C_l,$$

где f_i — частота собственных колебаний (ЧСК) определенного вида (i); F_i — коэффициент формы, зависящий от формы и размеров изделий, коэффициента Пуассона, а также от вида колебаний; $C_l = \sqrt{E/\rho}$ — имеет физический смысл скорости распространения упругих колебаний в бесконечно длинном стержне, изготовленном из такого же материала, что и материал контролируемого изделия, используется как выходной параметр контроля; E — модуль Юнга; ρ — плотность материала изделия.

Скорость распространения акустических волн напрямую связана с пористостью, кажущейся плотностью и прочностью огнеупорных изделий, а также с их технологией изготовления и поведением в процессе эксплуатации.

Наиболее простыми изделиями с точки зрения организации НК и разработки методик контроля являются прямые изделия. Однако и для изделий достаточно сложных форм также могут быть разработаны специальные методики экспресс-контроля, основанные на применении акустических методов. Интегральные оценки, получаемые при таком контроле с использованием ЧСК, достаточно надежно совпадают с результатами ультразвукового контроля, усредненными по нескольким измерениям, а в ряде

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



Е. З. Коварская
E-mail: info@ndtest.ru

случаев могут использоваться для оценки неоднородности свойств изделия [3].

Примером успешного использования акустического метода служит контроль такой сложной и ответственной продукции, как тигли. Тигли — один из видов огнеупорных изделий, для которых оценка свойств каждого единичного образца является условием его успешной эксплуатации. Это тот случай, когда характеристики партии, полученные при выборочном контроле, не могут гарантировать качественную оценку работы каждого изделия из партии. В связи с тем, что эксплуатация тиглей обычно представляет собой циклический процесс, важную роль, кроме исходных характеристик, играет изменение свойств во время службы тиглей. Для этого вида изделий особенно важно обеспечение возможности сплошного НК как при их изготовлении, так и по мере их эксплуатации. Известно использование для этих

целей акустических методов контроля, основанных на измерении частоты собственных колебаний (ЧСК) [4, 5]. Метод измерения ЧСК тиглей основан на возбуждении свободных колебаний в контролируемом изделии механическим ударом с последующим выделением отдельных составляющих спектра частот. Скорость распространения акустических волн рассчитывают с учетом формы и геометрических размеров изделия.

Возможность и целесообразность неразрушающего акустического контроля физико-механических свойств огнеупорных изделий наглядно подтверждаются десятилетней успешной эксплуатацией в ЗАО «НТЦ «Бакор» измерителя частот собственных колебаний «Звук-203М» применительно к контролю высокоогнеупорных тиглей, предназначенных для плавки металлов и сплавов. Контроль производится путем измерения ЧСК и определения приведенной скорости распростране-

МЕТОДИКА АКУСТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ ТИГЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРА «ЗВУК-203М» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЯ ЧАСТОТ ТИПА f_d

Входные данные для контроля*¹

Номер тигля	Размеры тигля* ²					Номер поддиапазона* ³	Коэффициент формы F , 10^{-3} мм^{-1} (пункт «F» основного меню)
	D	H	d	h	$d_{\text{дн}}$		
0	124	200	110	193	50	8	0,253
1	140	286	120	265	60	7	0,292
2	168	330	148	307	60	7	0,197
3	177	405	152	380	60	7	0,228
4	165	370	140	350		8	0,266
5	195	260	170	240		7	0,185
6	242	390	206	365		7	0,177
7	285	465	235	445		7	0,182
8	165	290	138	265		8	0,290
9	230	135	190	115		7	0,224
10	330	380	280	350		6	0,133
11	560	600	480	560		5	0,073

*¹ Все входные данные и критерии оценки подлежат уточнению и корректировке в процессе отработки методики контроля.

*² D — наружный диаметр; H — высота; d — внутренний диаметр; h — глубина; $d_{\text{дн}}$ — диаметр дна. Размеры, влияющие на поправку, D , H , d .

*³ Время измерения (пункт «» основного меню) 10–200 мс, время задержки (пункт «» основного меню) 0–500 мс.

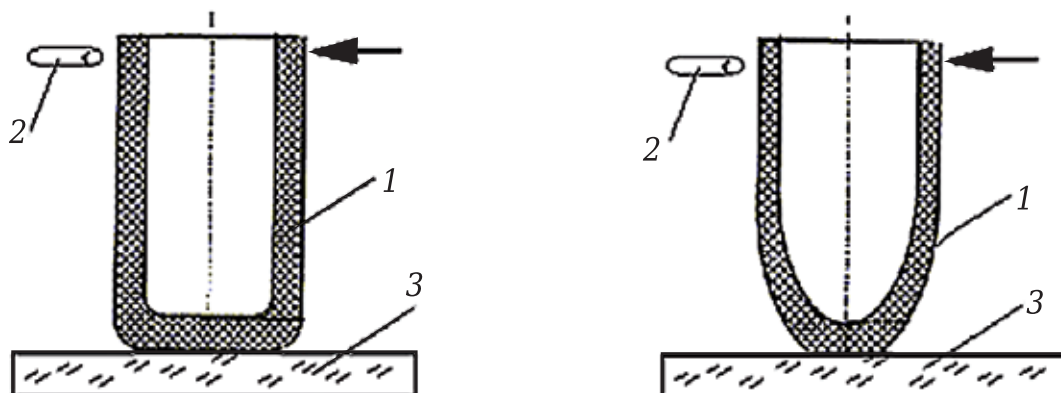


Схема установки изделия на измерительной позиции: 1 — микрофон; 2 — контролируемое изделие; 3 — коврик из поролона или резины;  — направление и место нанесения удара. В качестве ударника используется слесарный молоток массой 50–100 г, деревянная ручка слесарного молотка, ручка отвертки и т. п.

ния акустических волн C_L по специально разработанной методике. При этом определены допустимые интервалы изменения физико-механических свойств изделий, изготовленных из различных материалов. В ЗАО «НТЦ «Бакор» выпускаются керамические тигли из материала четырех видов: корундомуллитциркониевые, корундовые, муллитокорундовые и периклазовые. Имеется большой ассортимент тиглей по габаритам: диаметр от 124 до 560 мм, высота от 200 до 600 мм. Опытным путем в результате обработки статистических данных были установлены оптимальные диапазоны параметра C_L , которые позволяют судить о степени спекания и качестве тиглей различных марок, м/с: корундомуллитциркониевых 2500–2800 (звуковой индекс (ЗИ) 25–27); муллитокорундовых 3000–3500 (ЗИ 31–35); корундовых 3500–4500 (ЗИ 35–45); периклазовых 5400–6000 (ЗИ 55–59). Все необходимые для измерения и контроля данные приведены в методике акустического контроля.

Использование акустического метода контроля позволяет с помощью приборов типа «Звук» вести 100 %-ный неразрушающий кон-

Библиографический список

1. **Александров, Б. П.** Неразрушающие методы контроля в огнеупорном производстве / Б. П. Александров, И. Н. Ефимова // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 161.
2. **Московенко, И. Б.** Неразрушающий контроль физико-механических свойств и мониторинг технологии производства огнеупорных изделий / И. Б. Московенко // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 38–40.
3. **Буравов, А. Д.** Исследование возможности оценки физико-механических свойств изделий из огнеупорных бетонов акустическими методами / А. Д. Буравов, С. В. Вихман, Е. З. Коварская [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 60–62.

троль изделий из различных технологических партий, оценивать пористость, кажущуюся плотность и прочность огнеупорных изделий по заранее определенным корреляционным зависимостям, а также подбирать комплекты изделий с заданными физико-механическими свойствами.

Результаты, накопленные в ходе испытаний и использования НК для контроля качества огнеупорных изделий в условиях их производства и эксплуатации, по нашему мнению, позволяют приступить к более широкому освоению НК огнеупорных изделий различных типоразмеров и назначения. Выполнение работ по расширению областей применения НК огнеупоров целесообразно проводить в рамках специально разрабатываемых программ после согласования с изготовителями и потребителями соответствующей огнеупорной продукции. В качестве примера проект подобной программы по освоению неразрушающих методов контроля физико-механических свойств и качества огнеупоров был представлен на предыдущей ежегодной международной конференции огнеупорщиков и металлургов в апреле 2014 г. [6].

4. **Московенко, И. Б.** Акустический неразрушающий метод контроля качества углеродных тиглей для плавки металла / И. Б. Московенко, А. Н. Чернявец, Е. З. Коварская // Цветные металлы. — 1997. — № 3. — С. 77–79.
5. **Кугушев, В. И.** Метод экспресс-контроля керамических тиглей / В. И. Кугушев // Сб. тр. II Международной научно-практической конференции «Инновационные системы планирования и управления на транспорте и в машиностроении». Т. II. — Санкт-Петербург, 16–17 апреля 2014. — С. 144–147.
6. **Коварская, Е. З.** Разработка рекомендаций по освоению неразрушающих методов контроля физико-механических свойств и качества огнеупоров / Е. З. Коварская, И. Б. Московенко, А. И. Потапов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 64–67. ■

Получено 06.04.15

© И. А. Иконникова, Е. З. Коварская, Б. Л. Красный,
И. Б. Московенко, А. И. Потапов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

	The Conference on RAW MATERIALS 2015 Конференция по сырьевым материалам 2015 6–7 октября 2015 г. г. Прага, Чехия www.silikaty.cz
 The Czech Silicate Society the member of European Ceramic Society (ECS) [®] in cooperation with The Czech Association of Scientific and Technical Societies	Тематика: - Добыча, обработка и тестирование силикатного сырья - Использование сырья для производства керамики, огнеупоров и строительных материалов - Добавки и связующие вещества для керамических смесей - Использование вторичного сырья - Изделия из глины с добавками - Сырье и материалы для высокотехнологичной керамики - Наноматериалы и их использование в керамике



ОАО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.76

ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ ПОСТАВОК КАЧЕСТВЕННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ЕВРАЗ НТМК*

Поставка гарантированной качественной продукции для металлургических агрегатов — одна из составляющих успешной деятельности предприятия, использующего огнеупоры. Важную роль в этом играет действенный контроль за изготовлением огнеупоров на предприятии-поставщике, а также организация входного контроля и авторского надзора за использованием поставленных огнеупоров.

Ключевые слова: качество огнеупоров, поставщик, потребитель, формат взаимодействия.

С первых лет становления и развития Нижнетагильского металлургического комбината большое внимание уделялось взаимоотношениям с поставщиками всех ресурсов, которые необходимы для решения производственных задач предприятия. Одними из ключевых моментов такого сотрудничества были поставка на комбинат качественной продукции и сотрудничество с надежными партнерами.

До развития рыночных отношений в России эта деятельность происходила эволюционно, поскольку плановой экономикой в качестве партнеров определялись существующие предприятия — поставщики ресурсов и вспомогательных материалов или строились и организовывались новые предприятия для решения конкретных задач и для конкретного предприятия, т. е. была жесткая «привязка» производителей к потребителю. Выйти самостоятельно за рамки планово установленных связей для привлечения других поставщиков, у которых имелась возможность предложить более эффективные решения по предлагаемой продукции, было затруднительно, а привлечение зарубежных партнеров практически нереально.

Однако все изменилось в конце 1990-х годов, время которых можно считать вторым рождением комбината. Именно в этот период началось масштабное преобразование металлургических агрегатов, внедрение новых инновационных проектов, коренное изменение технологических процессов, техническое и коммерческое развитие отношений с разными фирмами и т. д. Это

произошло благодаря образованию рыночных отношений, расширению сферы взаимоотношений с поставщиками материалов и услуг, как отечественных, так и зарубежных. Вступили в активную фазу условия конкуренции, которые породили соперничество между участниками рыночного хозяйства за лучшие условия производства, купли-продажи товаров.

Комбинат столкнулся с большим количеством фирм, предлагающих свою продукцию. Предложения поступали как от известных, брендовых фирм, так и от малоизвестных и вновь созданных. Часть продукции поступала непосредственно с заводов, часть — через дилерские фирмы. Перед комбинатом встала непростая задача, как из множества предложений выбрать наиболее адаптированную для условий НТМК продукцию, которая бы максимально эффективно решала задачу цена – качество предлагаемого товара или услуги.

Первым шагом руководителей предприятия было создание на комбинате инженерного центра под руководством главного инженера. В центре работали самые опытные специалисты по главным направлениям металлургического цикла, включая и огнеупорную сферу. Через центр проходили все технико-коммерческие предложения. Специалисты внимательно рассматривали их, сравнивали и выбирали наиболее оптимальные. На первом этапе сотрудничества с новыми фирмами устанавливали тесный контакт, который включал обязательное участие в первых испытаниях технических представителей фирмы. Работники комбината приобрели большой опыт работы с футеровками из новых материалов и с новым дизайном схем футеровки, по технологиям эксплуатации, проводя футеровку «бок о бок» с опытными специалистами-огнеупорщиками фирм. Сопровождение, т. е. эксплуатацию огнеупоров, осуществляли также с техническими специалистами этих фирм.

Вследствие разнообразия продукции, пред-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



Э. А. Вислогузова
E-mail: Emilia.Visloguzova@evraz.com

ставленной участвующими в поставках фирмами, возникла необходимость оценивать предложения не только до принятия решения об использовании продукции, но и после получения фактических результатов ее применения. В связи с этим на первом этапе оценивали ценовую и техническую стороны предложения, а также оформление, техническое изложение материала, графику, максимально ли представлена информация о продукте, наличие референц-листа и др. По завершении испытаний сравнивали замечания по поставкам, технологичность выполнения футеровки, замечания во время эксплуатации, удельные расходы продукции и затраты на продукцию той или иной фирмы. Данные в совокупности рассматривались Управляющей кампанией при организации тендерных закупок при участии представителей комбината. Для оценки предложений была внедрена балльная система, критерии которой разрабатывались как специалистами коммерческой службы Холдинга, так и специалистами технических служб комбината. Оценочные баллы суммировались. Следует отметить, что суммированная балльная оценка содержала определенный элемент объективности и позволяла выбрать наиболее рациональные для дальнейшей реализации предложения. Фирмам, продукция которых показала наиболее положительные результаты, отдавали приоритет в дальнейших поставках по системе расположения поставщиков в линейку А–В–С, где фирмы А поставляли наибольшие объемы продукции, а фирмы С — наименьшие. После оговоренного срока поставок с учетом достигнутых результатов происходило изменение расположения поставщиков в линейке или оставался прежний порядок.

Такой подход к работе оказался очень результативным с точки зрения изменения стереотипа мышления и ответственности за принятые решения, поскольку экономическая выгода предложения определялась на основе коммерческой и технической компетентности специалистов Холдинга и комбината. Следует отметить, что выработанная система позволяла любым поставщикам заходить в сферу огнеупорных поставок, поскольку Холдингом было принято решение оставлять 10 % от объема поставок для испытаний продукции новых поставщиков, которые в перспективе могли стать основными партнерами.

Однако при осуществлении нового подхода к работе с фирмами обнаружилась определенная сложность. Во-первых, если первым (немногочисленным по объему) опытным поставкам продукции уделялось повышенное внимание как при изготовлении, так и при первых испытаниях, то впоследствии более представительные объемы продукции некоторых фирм по качеству отличались от первоначальных опытных в сто-

рону ухудшения. Это приводило к экономическим и техническим издержкам комбината, а также к конфликтным ситуациям с фирмами. Во-вторых, при поставках низкокачественной продукции непосредственно от производителя, если он находился за рубежом, возникали сложности с оперативным разбором негативных ситуаций со службой огнеупоров. Большой объем продукции поступал из Китая, поэтому много проблем по качеству имела именно китайская продукция.

К сожалению, балльная система оценки предложений, которая учитывала не только результат по стойкости продукции, но и удельные затраты ее и остаточный ресурс футеровки, свидетельствующий о надежности использованных огнеупоров, в дальнейшем была заменена на более упрощенную, которая оценивала только конечный результат по стойкости огнеупора. Это уравнивало статус поставщиков и не позволяло выявить приоритеты, кроме приоритета цены предложения. В этих условиях на производственную площадку иногда заходят новые фирмы с более выгодными ценами на предлагаемую продукцию, но с не проработанными с технической стороны предложениями, и комбинат в этом случае превращается в полигон бесконечных исправлений и доработок технических вопросов, а затем и испытаний огнеупорной продукции.

В условиях обострения конкуренции определенные поставщики огнеупорной продукции, заинтересованные быть долгосрочными партнерами НТМК, для усиления своего имиджа надежного поставщика изменили подход к поставкам и сопровождению продукции. Фирмы, учитывая требования специалистов комбината, усилили контроль за изготовлением продукции на китайских предприятиях со своим участием. На комбинате фирмами были обозначены представители, отвечающие за поставляемую и испытываемую продукцию, т. е. был обеспечен постоянный надзор за продукцией с момента ввоза ее на комбинат и до вывода футеровки из эксплуатации. Непосредственно в фирмах были организованы технические службы, которые осуществляли тесный контакт со специалистами предприятий-изготовителей, взяв на себя функции переводчиков и переговорщиков между потребителями и производителями огнеупоров по возникающим проблемам.

Схема такого взаимодействия комбината с фирмами, осуществляемая длительное время, оказалась целесообразной, жизнеспособной и стала основным принципом в работе с поставщиками; реализуется она до настоящего времени.

Плюсы, полученные комбинатом от работы с фирмами в таком формате:

1. Представители фирм находятся постоянно в России, и многие непосредственно в Ниж-

нем Тагиле, поэтому имеют возможность оперативно принимать решения по поставляемой продукции и участвовать в разборе инцидентов.

2. Представители фирм на комбинате обеспечивают контроль за изготовлением футеровок, применением масс, огнеупоров по назначению и за эксплуатацией продукции по принадлежности не только в случае первых опытных поставок, но и при поставках на постоянной основе. Из-за сокращения на комбинате штатной численности контрольных и технических служб такая деятельность представителей фирм-поставщиков крайне полезна для комбината.

3. Регулярные презентации фирм по их разработкам для других предприятий позволяют специалистам комбината получать дополнительную информацию о новых достижениях в области повышения стойкости футеровок на разных предприятиях, применения новых огнеупоров и технологий эксплуатации.

4. Отсутствует языковой барьер между представителями фирм и специалистами комбината, поскольку представители фирм все говорят по-русски.

Следует учесть, что специфика производства огнеупорных материалов, выпускаемых, как правило, сотнями и тысячами тонн, обуславливает колебания показателей свойств изделий не только на одном предприятии-изготовителе, но и в одной партии. Все определяемые предприятием-изготовителем показатели качества продукции укладываются в график нормального распределения, в котором максимальное количество показателей укладывается в определенную область с незначительными отклонениями от средней величины параметра. За рамки этой области выходит некоторое количество определений как более высокого, так и более низкого значения. Чем качественнее и действеннее контроль за технологией изготовления, тем меньше показателей, а следовательно, и продукции оказывается за границами стабильного среднестатистического качества. В этих обстоятельствах гарантом необходимого качества продукции является организованная на предприятии система контроля, работающая начиная с сырья и кончая упаковкой продукции. Безусловно, дополнительный контроль технологии производства со стороны поставщика на предприятии-изготовителе обеспечивает большую стабильность поставляемой продукции.

Следует отметить, что одна и та же китайская продукция, изготовленная по одинаковым технологиям, значительно различается по показателям качества, потребительским свойствам и в конечном счете по результатам службы. Это зависит, как указано выше, от многих факторов, в том числе и от системы контроля. Известно

также, что если на китайском предприятии, независимо от вида выпускаемой им продукции, присутствует дополнительный контроль со стороны зарубежной фирмы, участвующей в каком-либо формате в производстве продукции на этом предприятии, то это обстоятельство становится существенным барьером на пути изготовления и поставки продукции неудовлетворительного качества. Общеизвестно, что китайская продукция, выпускаемая совместно и тем более под зарубежным брендом, имеет качество на порядок выше качества продукции, поставляемой с китайского предприятия, не имеющего представителей зарубежных партнеров на своем производстве. Конечно, в Китае имеются огнеупорные предприятия, изготавливающие продукцию высокого качества по современным технологиям и на современном оборудовании без участия зарубежных партнеров. Но и в этом случае дополнительный контроль за сопровождением продукции на комбинате будет играть положительную роль.

Учитывая объемы поставок огнеупоров, в ОАО ЕВРАЗ НТМК совместно с Управляющей кампанией была организована система мониторинга качества, которая включала контролирование поступающей продукции непосредственно на комбинате. Была организована внешняя приемка изделий, при которой оценивались внешняя дефектность, маркировка, комплектность и т. д. В центральной лаборатории комбината была организована лаборатория входного контроля огнеупорной продукции, поступающей на комбинат. Лабораторией проводятся контрольные проверки показателей на соответствие значениям, заявленным в технической документации. Кроме проверки стандартных показателей качества, проводится дополнительный контроль по таким характеристикам, как структурный анализ, шлако- и металлоустойчивость огнеупоров, определение показателей после коксующего обжига и др. Все это позволяло оценить в наибольшей степени огнеупоры, предлагаемые для поставки.

Была разработана система взаимоотношений с фирмами в случае поставки продукции несоответствующего качества и предъявления санкций.

Такая цепочка контрольных барьеров на пути поставок огнеупорной продукции в значительной степени обеспечила ввоз на комбинат огнеупоров должного качества и снизила количество инцидентов, связанных с плохим качеством продукции. Ослабление или удаление какого-либо звена из этой цепочки повышает риски в стабильной работе комбината.

В настоящее время появилась тенденция к прямым поставкам, в частности китайской продукции. В этом случае существенным отрицательным моментом будет исключение контроля

за изготовлением и сопровождением огнеупорной продукции со стороны фирм-поставщиков. Исключение этих звеньев из цепи контроля может показаться экономически выгодным решением при переходе на прямые поставки, но эта выгода сиюминутная, разовая на первом этапе подсчета экономии. Истинный экономический эффект будет зависеть от конечного результата эксплуатации, который определяется качеством поступающей продукции и такими показателями, как удельные расходы того или иного вида огнеупорной продукции и возникающие при этом затраты.

Конечно, такая схема поставок может быть экономически оправданной, иметь право на реализацию и развитие, но только в том случае, если конечный результат будет не ниже, а несколько выше достигнутого по существующему формату поставок.

Применительно к огнеупорам очень важно, чтобы используемые футеровки обеспечивали надежную стойкость металлургических агрегатов и исключали инциденты, которые могут негативно отразиться на работниках, обслуживающих эти агрегаты.

Главным условием успешной экономической деятельности любого предприятия является поиск необходимых продуктов с наиболее оптимальным соотношением цена – качество и гарантированной надежностью их при эксплуатации независимо от статуса поставщика и схемы его взаимодействия с потребителем. Это должно быть условием достижения высоких технико-экономических результатов в будущей деятельности комбината. ■

Получено 07.04.15

© Э. А. Вислогозова, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
“Санкт-Петербургский научно-технический центр”
Ассоциация “СПб НТЦ”

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

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

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

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

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭРОЗИОННО- СТОЙКОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Терентьева В. С., Астапов А. Н., Еремина А. И.

Патент RU 2522552

МПК C04B41/88, C23C14/14, C23C30/00

Для осуществления предлагаемого способа сначала приготавливают многокомпонентную смесь, содержащую, мас. %: Ti 15,0–40,0, Mo 5,0–30,0, Y 0,1–1,5, В 0,5–2,5, Cr 0,2–6,0, один или несколько элементов VIII группы 7,0–10,0, Si — остальное, ту же смесь с добавкой Mn 1,5 или ту же смесь без Mn и Cr. Из полученной смеси выплавляют сплав, измельчают в порошок дисперсностью 43–100 мкм и вводят нитевидные кристаллы SiC в количестве 2,0–15,0 мас. % совместным диспергированием до наиболее пригодной для последующего формирования покрытия размерности. SiC берут в виде длиноволокнистых нитевидных кристаллов с отношением длины к диаметру $L/D \geq 1000$. Технический результат изобретения — повышение эрозионной стойкости покрытий с одновременным сохранением самозалечивающей способности защитного слоя.

Изобретение относится к области получения материалов, пригодных для формирования высокотемпературных эрозионно-стойких защитных покрытий на жаропрочные конструкционные материалы, широко применяемые в авиакосмической, ракетной и других отраслях промышленности: углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные, графиты, сплавы на основе тугоплавких металлов.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».
— 2014. — № 20.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Паутова Ю. И., Маликова Е. В., Дитц А. А.,
Ревва И. Б., Громов А. А.

Патент RU 2524061

МПК C04B35/58, C04B35/626

Изобретение направлено на упрощение технических приемов синтеза, использование воздуха в качестве азотсодержащего реагента на стадии синтеза шихты для спекания. Указанный технический результат достигается тем, что в качестве

исходной шихты для получения оксинитридной керамики используют продукты сгорания на воздухе композиционных смесей на основе грубодисперсного порошка титана с добавкой 20–40 мас. % мелкодисперсного порошка оксида титана TiO_2 и 10 мас. % (сверх 100 %) нанопорошка алюминия. Полученную шихту обрабатывают горячим пресованием в атмосфере азота при 1500 °С в течение 30 мин.

Изобретение относится к технологии получения композиционного керамического материала технического назначения состава TiN/Al_2O_3 , который является перспективным для получения жаропрочных и износостойких материалов, покрытий для режущих и обрабатывающих инструментов. Улучшенные характеристики многокомпонентного материала обеспечиваются комплексом индивидуальных свойств отдельных соединений, входящих в состав композиции, поэтому оксинитридные материалы обладают одновременно высокой прочностью, износостойкостью и высокой стойкостью к окислению.

«Бюллетень». — 2014. — № 21.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА

Алексеев М. К., Бизин И. Н., Горчакова Л. И.,
Ева Т. И., Жуков А. А., Кузнецова В. Ф., Куликова
Г. И., Русин М. Ю., Савченко П. М.

Патент RU 2524724

МПК C04B35/16, C04B33/28

Способ получения керамических изделий на основе волластонита, включающий приготовление водного шликера из смеси природного волластонита, глины и вермикулита, формование изделий, сушку и обжиг, отличается тем, что в смесь дополнительно вводят глиноземистый цемент в количестве 15–20 мас. % при соотношении остальных компонентов, мас. %: волластонит 50–65; вермикулит 15–20; глина 5–10. Приготовление шликера осуществляют в смесителе путем перемешивания в течение не более 30 мин с добавлением воды в количестве 40–45 % от массы сухих компонентов, а формование изделий проводят с виброутряской в непористые формы.

Техническим результатом изобретения является снижение плотности и теплопроводности, повышение термостойкости и химической устойчивости к алюминиевым расплавам до температуры 1000 °С. Изобретение относится к технологии производства футеровочных и функциональных конструктивных керамических элементов оснастки

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

металлопроводов литейных установок алюминиевой промышленности, в которой экологически чистые волластонитовые материалы, отличающиеся высокой химической инертностью к расплаву алюминия, находят все более широкое использование.

«Бюллетень». — 2014. — № 22.

ШИХТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$

Смирнов А. Н., Шарыпин В. В., Евстропьев С. К., Левит Л. Г., Павлова В. Н.

Патент RU 2525096

МПК C04B35/443, C04B35/628, B82Y20/00

1. Способ получения шихты для оптической керамики на основе шпинели $MgAl_2O_4$, включающий легирование исходного порошкообразного материала из шпинели $MgAl_2O_4$ путем его смешивания со спиртовым раствором борной кислоты и последующее высушивание, отличается тем, что исходный материал представляет собой однородный по размеру частиц нанопорошок из частиц размерами от 10 до 70 нм, а конечный легированный продукт шихты представляют наночастицы, каждая из которых имеет покрытие из равномерного слоя борной кислоты. Причем в качестве носителя спекающей добавки используют концентрированный раствор борной кислоты в этаноле. Навеску исходного однородного по размеру частиц нанопорошка шпинели объединяют с отмеренным для создания определенного слоя на поверхности частиц объемом этого раствора и выдерживают образец при комнатной температуре предпочтительно в течение 1 ч.

2. Шихта для оптической керамики на основе шпинели $MgAl_2O_4$, включающая исходный материал в виде порошка шпинели $MgAl_2O_4$, легированного борной кислотой, отличается тем, что она представляет собой однородный по размеру частиц нанопорошок, полученный способом по п. 1.

3. Шихта по п. 2, в котором конечный легированный продукт шихты представляет наночастицы с покрытием из равномерного слоя борной кислоты толщиной 2–3 нм.

4. Способ получения оптической нанокерамики на основе шпинели $MgAl_2O_4$, отличается тем, что из шихты, представленной в пп. 2 и 3, отбирают порцию и термообработывают ее, высушенный однородный по размеру нанопорошок используют для изготовления образца керамики, для чего подвергают его одноосному горячему прессованию до получения плотной прозрачной нанокерамики.

Технический результат заключается в изготовлении оптической керамики высокой степени однородности с высоким светопропусканием.

«Бюллетень». — 2014. — № 22.

ИЗНОСОСТОЙКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Дятлова Я. Г., Осмаков А. С., Орданьян С. С., Фищев В. Н.

Патент RU 2525538

МПК C04B35/119, C04B35/645, B82Y30/00

1. Износостойкий композиционный керамический наноструктурированный материал на основе оксида алюминия, содержащий фазу карбонитрида титана на границах зерен оксида алюминия и наноразмерные частицы диоксида циркония внутри зерен оксида алюминия, отличается тем, что фаза карбонитрида титана представлена наноразмерными частицами и частицами размера субмикронного уровня. При этом дополнительно наноразмерные частицы карбонитрида титана и диоксида циркония присутствуют на границах зерен оксида алюминия и частиц размера субмикронного уровня фазы карбонитрида титана. Объемное содержание компонентов составляет, %: Al_2O_3 63–82, TiCN 16–34, ZrO_2 2,0–3,0.

2. Материал по п. 1, в котором размер зерен оксида алюминия менее 1,5 мкм.

3. Способ получения материала по п. 1, включающий стадии помола, смешивания компонентов после помола и спекания полученной смеси, отличается тем, что скорость нагрева смеси до температуры спекания поддерживают постоянной в диапазоне от 50 до 400 град/мин, спекание осуществляют при температурах от 1450 до 1600 °C при воздействии электрических и/или электромагнитных полей под давлением.

4. Способ по п. 3, в котором помол карбонитрида титана проводят до получения показателя d_{50} не более 600 нм, при этом объемное содержание частиц размером менее 100 нм в карбонитриде титана после помола составляет от 2 до 5 %.

5. Способ по п. 3, в котором смешивание компонентов проводят под действием ультразвуковых колебаний.

Износостойкий композиционный керамический наноструктурированный материал на основе оксида алюминия, имеющий высокие показатели прочности, твердости, износостойкости, в том числе при повышенных температурах, может быть использован для изготовления режущего инструмента и износостойких деталей для машиностроения.

«Бюллетень». — 2014. — № 23.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Реферат и ключевые слова желательно представлять также в английском варианте. Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Все материалы статьи редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по e-mail, допускается оформление изображений только в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, CDR. Изображения (за исключением диаграмм Excel), введенные в файлы формата doc, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы получают 1 экземпляр журнала или отклик своей статьи, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакцию других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованный в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами. Статья, опубликованная в журнале «Новые огнеупоры», в формате PDF высылается авторам по e-mail.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

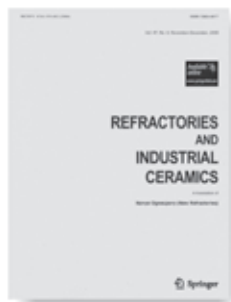
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция



ТЕРМООБРАБОТКА

Девятая международная специализированная выставка

15 - 17 сентября 2015

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

Единственная в России выставка
термического оборудования и технологий

**15-16
сентября**

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика:

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



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

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

FORMEX

Научно-практическая конференция "Инновационные технологии формообразования"

Информационная поддержка:



Организатор:

ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо»

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

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

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

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





ООО «БОБРОВСКИЙ КВАРЦИТ»

Производство огнеупорной продукции для черной
и цветной металлургии и других отраслей промышленности



Индексы 87595 (АРЗИ), 82708, 81376 («Роспечать»). ISSN 1603-4518. Новые огнеупоры. 2015. № 8

Кварцит дробленый (флюсовый) для черной и цветной металлургии
Заполнители огнеупорные
Кварцит молотый для индукционных чугуноплавильных и др. печей

