Новые огнеупоры. 2022. № 5

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

ISSN 1683-4518

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

19–20 МАЯ 2022 ГОДА

Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Международная конференция ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

МИСиС
Университет науки и технологий

МАГНЕЗИТ
вместе созидать

Инновационные технологии. Металлургия и высокотемпературные процессы. Огнеупорные и керамические материалы и изделия. Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики. Энергоэффективность металлургических процессов.

НИТУ «МИСиС»
119049, Москва, Ленинский проспект, д.4
тел.: +7(495) 955-01-82
e-mail: ognemet@misis.ru
www.kom.misis.ru

Информационная поддержка – журналы «Новые огнеупоры», «Metal Russia», портал НИТУ «МИСиС», «Бренд-Сервис. Специальные проекты» ИА «Металл-Курьер»

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК

5
МАЙ 2022

НОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УЧРЕДИТЕЛЬ
ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ
ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 5 МАЙ 2022

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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

Springer

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 ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

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

Подписано в печать 03.05.22. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 14,00.
Заказ

© ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....3

Сергей Одегов: «У Группы Магнезит большое будущее»...35

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Перепелицын В. А., Земляной К. Г., Устьянцев В. М., Миронов К. В., Форшев А. А., Николаев Ф. П., Сушников Д. В. Вещественный состав и микроструктура керамического горна доменной печи № 6 ЕВРАЗ НТМК после службы. Часть 1. Минеральный состав огнеупоров.....41

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Яковлева О. В., Кащеев И. Д., Земляной К. Г. Влияние скорости обжига на свойства шамота из каолина Кыштымского месторождения.....48

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Киров С. С. Плавленолитые высокоциркониевые огнеупоры и перспективы их производства.....52

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Влияние формы и размеров дымоходных блоков на теплообмен в регенераторе стекловаренной печи.....58

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Журавлев Я. А., Овчинникова А. О., Фурман Е. Л., Фурман И. Е. Вязкость суспензий из плавленого кварца для литья по выплавляемым моделям.....65

Трубицын М. А., Фурда Л. В., Воловичева Н. А., Устинова М. Н. Регулирование текучести высокоглиноземистых матричных систем дефлокулянтами разного типа....68

Сидорина Е. А., Исагулов А. З., Кащеев И. Д., Земляной К. Г. Разработка технологии сверхплотных шлакоустойчивых алюмосиликатных огнеупоров.....75

Руми М. Х., Уразаева Э. М., Нурматов Ш. Р., Ирматова Ш. К., Зуфаров М. А., Файзиев Ш. А., Мансурова Э. П. Структурные и технологические свойства вспученного вермикулита при получении высокотемпературной теплоизоляции.....79

Хазин М. Л., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Получение алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно-армированных частицами керамики.....87

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров С. Ю. Влияние морфологии поверхностного слоя SiSiC-керамики на трибологические характеристики гибридной пары трения..94

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Поздравляем юбиляра

К 75-летию **Валерия Антоновича Кононова**.....100

Кононов В. А. Боль и надежды металлургов и производителей огнеупоров в Украине.....101

* * *

Памятка для авторов.....109

Abstracts.....111

CONTENTS

INTERNATIONAL CONFERENCE OF REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

THESES OF REPORTS.....3

Sergey Odegov: «The Magnesite group has a great future»..35

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Perepelitsyn V. A., Zemlyanoi K. G., Ust'yantsev V. M., Mironov K. V., Forshev A. A. The material composition and microstructure of the ceramic hearts of the blast furnace № 6 EVRAZ NTMK after service. Part 1. Mineral composition of refractories.....41

RAW MATERIALS

Yakovleva O. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. The effect of the firing rate on the properties of chamotte from kaolin Kyshtym deposit.....48

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Kirov S. S. Fused-cast high-zirconium containing refractories and prospects for their production.....52

HEAT INGINEERING

Dzyuzer V. Ya. Influence of the shape and dimensions of the chimney blocks for heat transfer in the regenerator of the glass furnace.....98

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Zhuravlev Ya. A., Ovchinnikova A. O., Furman E. L., Furman I. E. Viscosity of fused silica suspensions for investment casting.....65

Trubitsyn M. A., Furda L. V., Volovicheva N. A., Ustinova M. N. Regulation of fluidity of high alumina matrix systems with various types of deflocculants.....68

Sidorina E. A., Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Development of super-covered slag-resistant aluminosilicate refractory.....75

Rumi M. Kh., Urazaeva E. M., Nurmatov Sh. R., Irmatova Sh. K., Zufarov M. A., Faiziev Sh. A., Mansurova E. P. Study of the structural and technological properties of expanded vermiculite in the production of refractory thermal insulation.....79

Khazin M. L., Apakashev R. A., Davydov S. Ya. Obtaining of aluminum-matrix composite materials, dispersed-reinforced with ceramic particles.....87

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. Influence of surface layer morphology of SiSiC ceramics on tribological characteristics of hybrid friction pair.....94

INFORMATION

Congratulation

75th birthday of **Valery Antonovich Kononov**...100

Kononov V. A. Pain and hopes of metallurgists and refractories manufacturers in Ukraine.....101

* * *

Rules for authors.....109

Abstracts.....111

19–20 мая
2022 года

Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Международная конференция

ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

МИСиС
Университет науки и технологий

МАГНЕЗИТ
вместе созидать

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Информационная поддержка – журналы **«Новые огнеупоры»**, **«Metal Russia»**, портал НИТУ **«МИСиС»**, **«Бренд-Сервис. Специальные проекты»** ИА **«Металл-Курьер»**

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Григорьев А. С., Данильченко С. В., Дмитриев А. И., Заболотский А. В., Мигашкин А. О., Турчин М. Ю., Хадыев В. Т., Шилько Е. В. Компьютерное моделирование влияния вспомогательных слоев футеровки сталеразливочного ковша на локализацию и направление роста термических трещин.....5

Данильченко С. В., Заболотский А. В., Мигашкин А. О., Турчин М. Ю., Хадыев В. Т. О влиянии размерного фактора на разрушение футеровки.....5

Кормина И. В., Кедин Н. А. Разработка и внедрение отечественных добавок для интенсификации процесса агломерации по требованиям заказчика.....6

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Перепелицын В. А., Федоров С. А. Использование техногенных отходов из плавленых силикатно-глиноземистых продуктов для изготовления огнеупорных бетонов.....7

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Перепелицын В. А., Федоров С. А. Состояние пылеобразных отходов из плавленых глиноземистых продуктов и их использование.....8

Турковский В. А., Кащеев И. Д., Глебова А. А., Павлова И. А., Фарафонтова Е. П. Кыштымский каолин в производстве керамики.....9

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Макаров В. Н., Угольников А. В., Давыдов С. Я., Филатов А. М. Модификация технологии классификации мелкодисперсных отходов для производства огнеупоров.....10

Манашев И. Р., Ложкин И. А., Манашева Э. М., Макарова И. В. СВС упрочняющих нитридкремниевых добавок для леточных масс при утилизации циклонной пыли ферросилиция.....11

Пицик О. Н., Киселева Е. А., Найман Д. А. Освоение технологии производства крупноформатных термостойких периклазовых огнеупоров для футеровки свода электропечи.....12

Соколов В. А., Киров С. С. Оценка системы пылегазоочистки при плавке хромсодержащих огнеупоров в электродуговой печи.....13

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я., Гизатуллина Ю. В. Разработка энергоэффективного регенератора стекловаренной печи.....14

Дзюзер В. Я., Паньков Д. В. Расчет и конструирование теплоизолированного свода стекловаренной печи.....14

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов В. А., Посаднова Н. Е. Фосфатное связующее и жаростойкий газобетон на основе дисперсных отходов шамотного производства.....15

Абызов В. А., Черногорлов С. Н. Жаростойкий ячеистый бетон на модифицированном добавкой шлака алюминотермического производства глиноземистом вяжущем....16

Антипов М. С., Бажина А. Д., Константинов А. С., Бажин П. М. Разработка металлокерамического материала на основе карбида титана с химически активной матрицей для повышения стойкости шиберных затворов....17

Вартанян М. А., Макаров А. В., Попова Н. А. Структура и фазовый состав керамики на основе SiO_2 с добавкой пылеобразных отходов литейного производства.....18

Красный Б. Л., Иконников К. И., Бернт Д. Д., Лемешев Д. О., Сизова А. С., Галганова А. Л., Родимов О. И. Влияние способов сушки на свойства элемента, изготовленного на основе алюмосиликатных волокон, для фильтрации горячих газов.....19

Лебедев Н. С. Термостойкая керамика кордиеритового и муллитокордиеритового составов.....20

Наревич Я. О. Шликер для получения керамических изделий сложной объемной формы.....20

Перепелицын В. А., Земляной К. Г. Теоретические аспекты износоустойчивости огнеупоров.....21

Платонов А. А., Меркурьева С. Б., Чайка Е. Ф., Михайловская Л. М. Внедрение и использование метода раскалывания клином при испытании огнеупоров.....22

Руденок Л. П., Хорев В. А. Получение композиционного материала на основе плакированного порошка *c*BN для режущего инструмента.....23

Соков В. Н., Алматов А. С., Рамазанов Е. А. Керамические альгицидные кровельные гранулы из горных пород...24

Соков В. Н., Сокова С. Д. Термодинамика самоуплотняющихся масс при воздействии токов промышленной частоты.....25

Суворов С. А., Козлов В. В., Иванов А. В. Разработка системы прогноза взаимодействия сталеплавильных шлаков и огнеупорных материалов в рамках шестикомпонентной системы $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–FeO–Fe_2O_3$....26

Уразаева Э. М., Руми М. Х., Мансурова Э. П., Ирматова Ш. К., Зуфаров М. А., Нурматов Ш. Р., Файзиев Ш. А. Особенности фазового состава обмуровочных материалов на фосфатных связках.....27

Фещенко Р. Ю., Ерохина О. О., Пирогова Н. А. Повышение окислительной стойкости углеграфитовых изделий в высокотемпературных металлургических агрегатах.....28

Хабиров Р. П., Гудыма Т. С., Черкасова Н. Ю., Масс А. В. Влияние TiB_2 и ZrB_2 на структуру и плотность композиционной B_4C-керамики.....28

Хазин М. Л., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Способ синтеза алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно-армированных частицами керамики.....30

Хорев В. А., Курочкин С. Ю., Румянцев В. И., Фищев В. Н. Влияние вида углеродной компоненты на работоспособность твердосплавных подшипников WC–Ni–C...30

Ярушина Т. В., Мигашкин А. О., Платонов А. А., Ерошин М. А. Повышение устойчивости MgO–C-огнеупоров к циклическим температурным воздействиям.....31

Ярушина Т. В., Платонов А. А., Ерошин М. А., Мигашкин А. О. Огнеупоры Группы Магнезит нового поколения — периклазошпинелидные изделия с фрагментированной микроструктурой.....32

Ярушина Т. В., Платонов А. А., Ерошин М. А., Мигашкин А. О. Периклазоуглеродистые огнеупоры с заданными свойствами для футеровки сталеразливочных ковшей.....33

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ И НАПРАВЛЕНИЕ РОСТА ТЕРМИЧЕСКИХ ТРЕЩИН

(✉)
E-mail: grigoriev@ispms.ru

© **А. С. Григорьев**[1] (✉), **С. В. Данильченко**[2], д. ф.-м. н. **А. И. Дмитриев**[1], к. т. н. **А. В. Заболотский**[2], **А. О. Мигашкин**[2], к. т. н. **М. Ю. Турчин**[2], **В. Т. Хадыев**[2], д. ф.-м. н. **Е. В. Шилько**[1]

[1] ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН» (ИФПМ СО РАН), г. Томск, Россия

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

В процессе эксплуатации многослойная футеровка сталеразливочного ковша находится в условиях сложного теплообмена с внутренней и внешней средой. В частности, рабочий слой футеровки испытывает циклические нагревы и охлаждения, обусловленные особенностями эксплуатации агрегата, причем интервал изменения температуры может достигать 800 °С согласно технологическим инструкциям (рабочая температура составляет до 1700 °С, при этом возможны межплавочные охлаждения до 900 °С). При этом внешняя поверхность кожуха разогревается до 250–350 °С и находится в условиях интенсивного теплообмена с внешней средой путем конвекции и излучения. Наружные конструкции кожуха ковша (цапфы и бандажи) со значительной площадью поверхности выступают в качестве «радиаторов охлаждения» агрегата, приводящих к значительному локальному снижению температуры кожуха. Согласно наблюдениям за характером разрушения футеровки сталеразливочных ковшей, образующиеся при этом трещины часто локализуются вблизи зоны крепления цапф к кожуху ковша. Цель проведенного численного эксперимента — выяснение особенностей термомеханических нагрузок цапфенной зоны ковша и анализ их влияния на направление развития трещин в этой зоне.

Для расчета температурного поля и поля механических напряжений использовали метод конечных элементов (МКЭ), реализованный в ПО «АНСИС», и метод подвижных клеточных автоматов (одна из разновидностей метода дискретных элементов), разработанный в виде компьютерной программы ИФПМ СО РАН и позволяющий непосредственно рассчитывать траектории возникающих трещин. В качестве критерия роста трещин и определения их направления использовали деформационный критерий для МКЭ и критерий Друкера–Прагера для метода подвижных клеточных автоматов.

Установлено, что при значительном износе теплоизоляционного слоя между корпусом ковша и арматурным слоем футеровки температурное поле тыльной поверхности, в том числе рабочего слоя футеровки, имеет выраженную зональность, причем область проекции цапфы может иметь температуру на 100–150 °С ниже, чем в соседних зонах. Одновременно отсутствие буферного слоя между рабочим и арматурным слоями футеровки приводит к возникновению плотного механического контакта этих слоев и к локальному усилению термомеханических напряжений. При этом поле напряжений может приобретать конфигурацию, приводящую к диагональному растрескиванию изделий рабочего слоя футеровки.

* * *

Работа по моделированию методом подвижных клеточных автоматов выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-19-00688.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

О ВЛИЯНИИ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА РАЗРУШЕНИЕ ФУТЕРОВКИ

(✉)
E-mail: azabolotskiy@magnezit.com

© **С. В. Данильченко**, к. т. н. **А. В. Заболотский** (✉), **А. О. Мигашкин**, к. т. н. **М. Ю. Турчин**, **В. Т. Хадыев**

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

Размерный фактор играет существенную роль в процессах износа, особенно катастрофического разрушения футеровки металлургических агрегатов; размерным фактором могут быть объяснены локализации возникающих трещин. Например, в агрегатах большой вместимости симметричные механические или термомеханические нагрузки приводят к появлению множества трещин, каждая из которых приурочена к собственной зоне критических напряжений. Одновременно в аналогичных условиях в агрегатах малой вместимости про-

исходит наложение полей напряжений и деформаций; формируется суммарное поле напряжений, приводящее к развитию одной результирующей трещины. Другой причиной образования одиночных трещин в таких агрегатах является возможность стока энергии упругих деформаций от разных зон в одну формирующуюся трещину при небольшом расстоянии до нее.

Ранее фиксировали влияние расстояния между напряженными участками в материалах на картину напряжений и формирование трещин, однако количественную оценку этого значимого фактора не проводили. Поэтому для анализа картины разрушения футеровки теплового агрегата в Группе Магнезит проведен ряд исследований, направленных на создание количественной модели влияния размерного фактора на формирование трещин в футеровке. Было проведено исследование формирующихся макроскопических полей напряжений в зависимости от упругих свойств материалов и геометрических размеров объектов.

Расчетным путем установлено, в частности, что суммарное поле напряжений образуется при больших расстояниях между зонами приложения нагрузки при малых величинах коэффициента Пуассона (хрупкие материалы более подвержены взаимному влиянию нагруженных зон друг на друга), а также чувствительно к площади участка приложения нагрузки и форме нагруженной зоны. Геометрическая форма объекта также значительно влияет на возникающее поле напряжений. Зависимости от модуля Юнга в проведенных расчетах выявлено не было. Применение полученных данных к анализу трещинообразования в футеровке показало, что взаимное влияние напряженных зон не распространяется на расстояния более нескольких метров. При этом в агрегатах малой вместимости расстояния между напряженными зонами составляют 2–3 м, а при большей вместимости могут превышать, например, 5 м для сталеразливочных ковшей и более 10 м для печей непрерывного действия.

Были рассчитаны напряжения и прогнозируемые направления роста трещин для мезоскопического уровня внутренней структуры огнеупора (на уровне зерен, пор и связующей матрицы). Установлено, что направление роста трещин может варьироваться в широких пределах — от параллельного относительно прилагаемой нагрузки до перпендикулярного. При этом на направление формирующейся трещины влияют как расстояние между элементами структуры (порами или зернами), так и упругие свойства огнеупора, которые в общем случае являются функцией температуры. Дальность действия напряженных зон соответствует порядку размера элементов структуры, не превышая их размера более чем в 2–4 раза.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ПО ТРЕБОВАНИЯМ ЗАКАЗЧИКА

© И. В. Кормина, **Н. А. Кедин** (✉)
ООО «Полипласт-УралСиб», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия
(✉)
E-mail: n_kedin@ppus.org

В ноябре 2020 г. на базе завода «Полипласт-УралСиб» создан Научно-технический центр (НТЦ) по разработке связующих для металлургической, горнодобывающей и горно-перерабатывающей промышленности. Деятельность центра направлена на разработку инновационных технологических добавок с последующим внедрением их в производство.

В состав НТЦ входят три лаборатории, возможности которых позволяют моделировать технологическую цепочку заказчика, отслеживать изменение разных функциональных свойств добавок и их поведение в конечном продукте. Работа центра обеспечивает полное технологическое сопровождение заказчика — от консультирования на стадии разработки до контроля показателей в производственном цикле. Одним из важнейших направлений является разработка добавок для агломерации.

Окомкование шихты имеет особое значение в технологии агломерации, так как от газопроницаемости слоя аглошихты зависят скорость фильтрации газа, интенсивность теплообмена и процесса спекания, удельная производительность агломашин и качество агломерата, а также количество выбросов экологически вредной пыли. Слой плохо окомкованной шихты обладает высоким газодинамическим сопротивлением и является неоднородным: неодинаковый градиент давлений газа по высоте, неудовлетворительная сегрегация частиц и низкая прочность гранул в зонах переувлажнения, сушки и высокотемпературного нагрева.

Специально для процессов окомкования агломерационной шихты в НТЦ «Полипласт-УралСиб» были разработаны серии сухих и жидких технологических добавок, действие которых в зависимости от поставленных заказчиком целей направлено на интенсификацию процесса спекания: улучшение комкуемости аглошихты, повышение однородности граулометрического состава, увеличение прочности гранул. Технологические добавки, разработанные компанией «Полипласт-УралСиб», имеют разную основу и выпускаются в виде порошка и водного раствора. Они являются синтетическими связующими в чистом виде, а также на минеральной основе. Обладают стабильным контролируемым составом и дополнительными функциональными свойствами.

Испытания добавок проводили на шихтовых материалах нескольких металлургических комбинатов в соответствии с технологическими условиями конкретного аглопроизводства (расход компонентов, влажность

шихты, высота слоя, разрежение и т. д.). Лаборатория агломерации НТЦ «Полипласт-Уралсиб» располагает комплексом оборудования для проведения спеканий агломерата с высотой слоя аглошихты до 600 мм, а также для анализа свойств агломерата согласно ГОСТ 25471–82 и ГОСТ 15137–77.

В 2021 г. для улучшения качественных и количественных показателей производства агломерата за счет увеличения прочности гранул в НТЦ обратился один из металлургических комбинатов. Результатом этого сотрудничества стали промышленные испытания, направленные на производство агломерата с использованием сухой полимерной связующей добавки. Работа проводилась в несколько этапов: *1* — лабораторные исследования и разработка состава; *2* — испытание состава в ходе спекания в агломерационной лаборатории заказчика; *3* — отработка технологии производства агломерата с использованием полимерного связующего (9 сут); *4* — подтверждение технико-экономических показателей агломерационного процесса, достигнутых в ходе третьего этапа (30 сут). По результатам промышленных испытаний зафиксирована эффективность применения связующего марки Полипласт ТД 030.000 СВ при спекании агломерата с увеличением линейной скорости спекания и скорости движения спекательных тележек до 5,4 отн. %, выхода годного агломерата до 7,1 отн. %, холодной и горячей прочности агломерата соответственно на 3,4 и 4,6 абс. %.

В настоящее время на предприятии заказчика обсуждаются возможности проведения модернизации для подачи полимерного связующего на постоянной основе.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ИЗ ПЛАВЛЕНЫХ СИЛИКАТНО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**[1] (✉), д. х. н. **Р. А. Апакашев**[1], д. т. н. **В. А. Перепелицын**[3], **С. А. Федоров**[1, 2]

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

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

[3] ООО НПО «ВостИО-Урал», пос. Шабровский Свердловской обл., Россия

В качестве вяжущих для жаростойких и огнеупорных бетонов используют глиноземистые и высокоглиноземистые цементы, получаемые из дорогостоящего сырья — бокситов и глинозема. Для снижения стоимости цементов используют шлаки алюминотермического производства ферросплавов, богатые глиноземом, значительное количество которых имеется на Ключевском заводе ферросплавов. Перспективной разновидностью таких шлаков с точки зрения получения цементов является шлаки безуглеродистого феррохрома (продукты ППГ-30 и ППГ-50), позволяющие получать вяжущие материалы с наименьшими затратами. Плавленые глиноземистые продукты (ППГ-30 и ППГ-50) содержат фракции мельче 200 и мельче 80 мм, их огнеупорность варьируется в пределах 1450–1750 °С.

НПО «ВостИО-Урал» получает от Ключевского завода ферросплавов техногенное сырье, востребованное предприятиями черной и цветной металлургии, огнеупорной промышленности, а также для производства цемента. Результаты исследований образцов ППГ-30 и ППГ-50 по истиранию показали, что по шкале абразивности горных пород (по Л. И. Барону) образцы ППГ-50 относятся к классу VI «повышенной абразивности пород», ППГ-30 — к классу VII «высокоабразивные породы». По коэффициенту крепости (по М. М. Протодьяконову) образцы относятся к следующим категориям: проба ППГ-50 — к категории III «крепкие», проба ППГ-30 — к категории IV «довольно крепкие».

Микрофотографии неполированных и полированных спиленных поверхностей образцов вяжущих ППГ-30 и ППГ-50, полученных с промышленной площадки НПО «ВостИО-Урал», показали, что характер поверхности спиленных образов специфичен для хрупкого разрушения; поверхность разрушения имеет мелкозернистую структуру. Минеральный состав образца ППГ-30, мас. %: шпинель $MgAl_2O_4$ 67,8, хромшпинелид $(Mg, Fe)(Cr, Fe, Al)_2O_4$ 20,8, окерманит $Ca_2Mg_{0,5}Fe_{0,5}Si_2O_7$ 10,2, периклаз 1,4.

Образец ППГ-50 представлен мелкозернистой сцементированной породой красновато-серого цвета. Его минеральный состав, мас. %: шпинель 59,8, окерманит 19,6, волластонит $CaSiO_3$ 14,3, хромшпинелид 5,3, феррохром (Cr, Fe) 1,0. Шпинель по сравнению с другими минералами имеет крупные кристаллы октаэдрической формы (реже — додекаэдрической) размерами 200–400 мкм, которые сцементированы мелкозернистой смесью из других минералов. Шпинель содержит примеси хрома (розовые и рубиново-красные цвета) и кальцита, сферические и каплевидные включения железа, которые располагаются по периферии кристаллов.

Образец ППГ-30Б был представлен бетоном, изготовленным из измельченного образца ППГ-30. Образец имел однородную мелкопористую структуру; размер зерен в среднем менее 100 мкм. Минеральный состав образца ППГ-30Б, мас. %: окерманит 36,6, периклаз 18,9, хлоритоид $MgFeAl_4Si_2O_{10}(OH)_2$ 18,2, кальцит 14,5, хромшпинелид 13,7. Встречаются единичные кристаллы розовой шпинели $MgAl_2O_4$ размерами 100–200 мкм, количество которой не превышает 1 мас. %. В хромшпинелиде отмечаются примеси титана; минерал представлен октаэдрическими кристаллами и их обломками.

ППГ поставляется в дробленом виде; фракции по согласованию с заказчиком. Лучшими заполнителями закладочной смеси в шахтных производствах являются материалы со средней крупностью частиц (от 0,30 до 1,0 мм) с добавкой гравия или щебня в количестве 30–40 % общей массы заполнителя. Производственная площадка для хранения ППГ выполнена в виде открытого склада сыпучих материалов. Авторы предлагают в качестве подложки использовать водонепроницаемый экран в виде геомембраны, которая представляет собой гибкий материал, изготовленный из синтетических полимеров.

Таким образом, продукты ППГ-30 и ППГ-50, представляющие собой мелкозернистые пылеобразные массивные агрегаты, могут быть использованы в качестве вяжущих для получения жаростойких и огнеупорных бетонов. Эти продукты перспективны также в производстве огнеупоров, высокоглиноземистого и глиноземистого цемента, абразивной продукции, в качестве основного материала при выплавке синтетических шлаков для рафинирования стали, для изготовления шлакообразующих смесей и теплоизолирующих покрытий.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СОСТОЯНИЕ ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДОВ ИЗ ПЛАВЛЕНЫХ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**[1] (✉), д. х. н. **Р. А. Апакашев**[1], д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**[2], **С. А. Федоров**[1, 3]

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

[2] ООО НПО «ВостИО-Урал», пос. Шабровский Свердловской обл., Россия

[3] ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

Для хранения продукта плавленого глиноземистого (ППГ) производственная площадка НПО «ВостИО-Урал» выполнена в виде открытого склада для сыпучих материалов. При этом поверхность открытой производственной площадки покрыта слоем пылеобразных частиц полуфабриката.

Плавленые глиноземистые материалы в пылеобразном состоянии обладают выраженным фиброгенным действием. Присутствующие в них оксиды находятся в виде разных минеральных образований сложного состава. Пылеобразный плавленый глиноземный продукт (ППГ-30П) представлен мелко- и среднезернистым порошком темно-серого цвета, в котором преобладают зерна размерами 0,1–0,5 мм.

Проведенный ситовой анализ показал значительное количество в порошке мелкой и тонкой фракций (шлама, размер зерен в котором преимущественно менее 10 мкм), суммарное количество которых составляет 33,61 мас. %. Эти фракции достаточно легко разносятся ветром и увеличивают количество пылеобразных частиц в воздухе рабочей зоны и прилегающих к предприятию территорий.

Варианты использования любых техногенных образований и, в частности, отходов плавленого глиноземистого производства должны базироваться на анализе возможного влияния их на окружающую среду и, в том числе, на почву. Для этого в настоящей работе провели сравнение химического состава исследуемого материала с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) для почв.

В химическом составе исследуемого материала преобладают Al_2O_3, MgO, CaO, SiO_2 суммарное количество оксидов составляет 84 мас. %. Отмечается повышенное содержание в пробе хрома (до 5,90 мас. %) и титана (до 3,00 мас. %). Минеральный состав пыли, мас. %: шпинель $Mg(Al, Cr)_2O_4$ + $Mg(Al, Ti)_2O_4$ 22–25, бонит $CaO{\cdot}6Al_2O_3$ 10–12, β-глинозем $Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$ 5–7, майенит $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ 25–30, корунд $(Al, Cr)_2O_3$ + + $(Al, Ti)_2O_3$ 3–5, перовскит $CaTiO_3$ 3–4, хром 2–3, ферротитан FeTi 2–3, феррохром FeCr 5–7, силикаты (Ca_2SiO_4, $CaMgSi_2O_6$ и др.) 13–17, прочие до 5 (графит, базальт, брусит). По вещественному составу пыль представляет собой механическую смесь измельченных ферросплавных шлаков, периклазоуглеродистых огнеупоров и базальта.

Проведенное изучение состава минералов показало, что весь хром находится в трехвалентном состоянии Cr^{3+} в шпинели, а также в виде металла Cr^0 и феррохрома. Первый минерал довольно устойчив к кислотам, щелочам и высоким температурам, в связи с этим в природных условиях выноса хрома происходить не будет. В отличие от химически инертных минералов группы шпинели хром и феррохром менее устойчив по сравнению со шпинелями, однако в природных условиях практически не окисляются и их количество в исследуемом материале крайне мало. Содержание других токсичных элементов в пылеобразном материале пробы ППГ-30П низкое и не превышает установленные нормы ПДК. Химический анализ также показал отсутствие шестивалентного хрома.

Таким образом, с точки зрения воздействия на окружающую среду (по вещественному составу) исследуемый материал является безопасным. Однако нельзя того же сказать про фракционный состав пылеобразного материала — высокий выход тонкой фракции указывает на то, что материал легко может разноситься ветром, засоряя почвенный покров вокруг отвалов.

Судя по характеристикам, исследуемый пылеобразный материал можно использовать в цементной промышленности в качестве корректирующей добавки. Преимущественно используют регламентированный ГОСТ 3476–74 гранулированный доменный шлак. Стандартами и предприятиями — производителями цемента установлены нормативы по химическому составу корректирующей добавки и критерии ее качества.

Высокое содержание оксидов хрома и титана (в сумме до 9,0 мас. %) дает основание предполагать о возможности использования пылеобразного материала в качестве модифицирующей добавки при производстве каменного литья, ситаллов, цветного стекла и других силикатных материалов. При этом функциональная роль дисперсных частиц хромита и рутила (TiO_2) в пылеобразном материале заключается в образовании центров кристаллизации как в силикатных расплавах при охлаждении (хромит), так и при обжиге (рутил) стекол в твердом состоянии при производстве петургических (камнелитых) изделий и ситаллов соответственно. В петургии необходимо введение в шихту до 3,0 мас. % хромита.

Наибольшим фиброгенным действием обладают пылеобразные частицы, содержащие свободный SiO_2. Для персонала весьма опасны пылеобразный кварц, кристобалит и тридимит, образующиеся при производстве стекла и динасовых изделий и содержащие более 90 % свободного SiO_2. Следует отметить, что в изученной смеси доменного и ферросплавного шлака кварц и свободный кремнезем отсутствуют.

Проблема сбора пылеобразного материала на промплощадках является весьма актуальной с точки зрения производительности процессов обработки породы, а также для обеспечения санитарных норм, ограничивающих ПДК вредных газов и аэрозоля. Авторами предложена установка для сбора пылеобразного материала, который является дополнительным ценным сырьем для промышленных предприятий.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

КЫШТЫМСКИЙ КАОЛИН В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ

(✉)
E-mail: htko@yandex.ru

© **В. А. Турковский**[1], д. т. н. **И. Д. Кащеев**[2], **А. А. Глебова**[2], к. т. н. **И. А. Павлова**[2] (✉), к. т. н. **Е. П. Фарафонтова**[2]

[1] ООО «Кыштымский каолин», г. Кыштым Челябинской обл., Россия

[2] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

В настоящее время керамические предприятия испытывают дефицит качественных каолинов. Для производства фарфоровых изделий уральские каолины используют в ограниченном количестве. Основную часть каолинов в литейные шликеры вводят в виде украинских высококачественных сортов, которые и обеспечивают литейные свойства шликера. Связано это с высокими значениями показателей упругости и порога структурообразования уральских каолинов. Эти показатели влияют на реологические и литейные свойства керамических масс. Шликер на основе уральских каолинов имеет не постоянную текучесть.

Обнаружено, что шликеры на основе некоторых сортов каолинов Кыштымского месторождения легко разжижаются и обладают требуемой текучестью. В связи с этим были исследованы свойства каолинов двух сортов: «текучий» и «нетекучий» (плохо разжижаемый даже под действием электролитов) для определения причины такого различия. Кроме того, для сравнения были исследованы свойства глуховецкого каолина (Украина) как эталона каолина по литейным свойствам. Время истечения текучей и глуховецкой проб при одинаковой влажности совпадали.

Были определены минеральный, химический, гранулометрический составы проб каолина методами рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на обогащенных пробах каолина. Пробы каолина предварительно распускали в дистиллированной воде и промывали через сито № 0063. Полученную суспензию высушивали. Для получения микрофотографий использовали кусочки природного каолина.

Значительного различия по химическому составу не было обнаружено: все три пробы каолинов относятся к основным с низким содержанием красящих оксидов. Содержание частиц размерами менее 2 мкм в текучей пробе каолина составило 18 %, в нетекучей — 30 %, в глуховецком каолине — 48 %. Основное различие проб кыштымских каолинов наблюдается в их минеральном составе. В текучей и глуховецкой пробах каолина монтмориллонит не был обнаружен, в нетекучей пробе его количество до 7 %. Основной фазой всех трех проб является каолинит (до 95 %); наблюдаются также кварц (до 5 %) и мусковит (до 5 %). По результатам электронной микроскопии было установлено присутствие в нетекучей пробе большего количества галлуазита, чем в текучей пробе. Емкость катионного обмена (ЕКО) проб каолина, определенная с использованием красителя метиленового голубого: текучей

пробы 8,67, нетекучей 9,96, глуховецкой 6,13 мг-экв. На 100 г сухого каолина.

Таким образом, было установлено, что пробы каолинов отличаются друг от друга дисперсностью, текучая проба в отличие от нетекучей более тонкодисперсна. Главным различием в минеральном составе проб каолина оказалось присутствие монтмориллонита в нетекучей пробе. Известно, что монтмориллонитовые глины хуже разжижаются под действием традиционных электролитов, чем остальные Основной задачей добычи каолинов является разделение их по сортам по минеральному составу. Это и будет определять применимость кыштымских каолинов в фарфоро-фаянсовом производстве.

МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КЛАССИФИКАЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Макаров**, к. т. н. **А. В. Угольников**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), **А. М. Филатов**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

Использование наноматериалов для реализации нового комплекса функциональных свойств не имеет альтернативы в производстве огнеупоров и тугоплавких композиционных материалов. Мелкодисперсный оксид алюминия является необходимым компонентом специальных высококачественных цементов, термостойких инертных огнеупоров и абразивных материалов.

Многочисленные исследования показывают, что эффективность утилизации ограничена высокими требованиями к фракционному составу, медианному диаметру и дисперсности частиц наноматериалов. В большинстве случаев требуемый размер наночастиц находится в диапазоне $d_ч = 0{,}1\cdot10^{-6}$–$6\cdot10^{-6}$ м, а их дисперсия $3\sigma = 0{,}2d_m$. Сдерживающими факторами повышения эффективности утилизации являются высокая энергоемкость и недостаточное совершенство техники и технологии классификации мелкодисперсных отходов металлургического производства.

Для практического решения задачи утилизации наночастиц используется гидровихревой классификатор Вентури, обеспечивающий их разделение по фракциям с заданными медианным диаметром и дисперсией. При этом для повышения эффективности классификации в классификаторе Вентури использован вращающийся с угловой частотой аэратор. Результаты экспериментов и расчетов показывают широкие возможности управления геометрическими параметрами и расположением входного коллектора приемного бункера с помощью угловой частоты вращения капель жидкости для получения требуемой эффективности классификации микрочастиц материала по фракциям. Однако используемые в производстве форсунки не обеспечивают требуемую дисперсность капель жидкости и угловую скорость их вращения для классификации частиц с минимальным медианным диаметром $2\cdot10^{-6}$ м.

Авторами предложены критериальное уравнение для расчета параметров энергоэффективности гидровихревой форсунки и ее конструкция (*пат. 2737161, Российская Федерация. Способ гидровихревого кинематического пылеподавления и устройство для его реализации / Макаров В. Н., Макаров Н. В., Угольников А. В. [и др.]. — № 2020112760 ; заявл. 31.03.2020 ; опубл. 25.11.2020, Бюл. № 33*). Закрутка и дробление капель жидкости происходит в плоскости тангенциального разрыва противоположно направленных вращающихся по концентрическим окружностям слоев жидкости.

На базе уравнения Бернулли получено выражение для скорости V, м/с, истечения жидкости из предложенной гидровихревой форсунки:

$$V = \sqrt{(V_ж - V_г)^2 + 0{,}25d_c^2\cdot\omega_ж^2} = k_ф\sqrt{\frac{2\delta P}{\rho_ж}},$$

где $V_ж$ — начальная расходная скорость движения капли жидкости, м/с; $V_г$ — скорость газа, м/с; d_c — диаметр канала гидровихревой форсунки, м; $\omega_ж$ — угловая частота вращения капли жидкости, $с^{-1}$; $k_ф$ — коэффициент формы канала гидровихревой форсунки, определяющий уменьшение расходной скорости жидкости и, соответственно, объемного расхода форсунки, $k_ф = 0{,}73\div0{,}97$; δP — разность давлений на входе и выходе гидровихревой форсунки, Па; $\rho_ж$ — плотность жидкости, $кг/м^3$.

С использованием теоремы подобия получена обобщенная функциональная зависимость исследуемого гидровихревого инерционного диспергирования капель жидкости в процессе улавливания наночастиц в виде уравнений, связывающих между собой безразмерные независимые параметры, характеризующие процесс гидровихревого диспергирования и поглощения.

Критический уровень устойчивости вращающихся капель жидкости к дроблению под действием скоростного аэродинамического напора и центробежных сил при набегании на поток газа в соответствии с уравнением Лапласа определен по формуле

$$(V_ж - V_г)^2 + 0{,}25 d_c^2 \omega_ж^2 = 8\frac{\sigma_ж}{d_ж^к}\gamma\rho_г,$$

где $\sigma_ж$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Дж/м^2; $d_ж^к$ — критический диаметр устойчивости к диспергированию вращающейся капли жидкости, м; γ — коэффициент аэродинамического сопротивления газа; $\rho_г$ — плотность газа, кг/м^3.

Приведенный диаметр диспергированной капли жидкости при заданном диаметре канала гидровихревой форсунки получен в виде

$$\overline{d}_ж = \frac{6{,}4}{\gamma We},$$

где We — эффективный критерий Вебера для сопла форсунки.

Установлены основные критерии, определяющие подобие физического процесса гидровихревого ортокинетического гетерокоагуляционного диспергирования и коагуляции в гидровихревых форсунках: эффективный критерий Вебера и эффективный критерий Рейнольдса, рассчитанные по начальной расходной скорости движения жидкости из форсунки.

Применение гидровихревых форсунок предложенной конструкции в аэраторе классификатора Вентури позволяет повысить качество разделения наночастиц оксидов металлов по фракциям, обеспечив их медианный диаметр $2\cdot10^{-7}$ м с дисперсией не более 15 %, и поднять тем самым на более высокий уровень производство огнеупоров и тугоплавких композиционных материалов.

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

СВС УПРОЧНЯЮЩИХ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ЛЕТОЧНЫХ МАСС ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ЦИКЛОННОЙ ПЫЛИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ

(✉)
E-mail: mirney@ya.ru

© К. т. н. **И. Р. Манашев**[1] (✉), **И. А. Ложкин**[2], **Э. М. Манашева**[3], к. т. н. **И. В. Макарова**[3]

[1] ООО Научно-техническая производственная фирма «Эталон», г. Магнитогорск, Россия

[2] ООО «РнД МГТУ», г. Магнитогорск, Россия

[3] ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

Ферросплавы играют незаменимую роль в современном сталеплавильном производстве, но в то же время их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов — пыли, шламов, шлаков и прочих материалов, требующих утилизации. Так, при производстве ферросилиция суммарное количество образующихся отходов втрое превышает количество товарного сплава. Часть отходов (отсевы кварцита, кокса и угля, а также шлаки) утилизируется, являясь товарной продукцией для строительства и металлургии. Сухая пыль газоочисток (микросилика) используется для производства бетонов повышенной прочности. В то же время нерешенной проблемой остается эффективная переработка циклонной пыли ферросилиция, улавливаемой рукавными фильтрами в процессе измельчения его слитков. Такая пыль, известная как продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД), образуется при выделении разных избыточных фаз из-за присутствия в сплаве примесей, а также фазового перехода при 918 °С: $FeSi_{2,3} \rightarrow FeSi_2 + Si$. Такое эвтектоидное превращение лебоита в дисилицид кремния сопровождается увеличением объема и разрушением сплава. В результате этого аспирационной системой может улавливаться до 3–5 % ПУД ферросилиция общего объема его производства. Традиционные способы ее утилизации путем окускования и последующего переплава или непосредственного применения брикетов в плавке стали неэффективны, поскольку при этом большая часть продукта, как показывает практика, сгорает или теряется со шлаком.

Перспективным способом переработки мелкодисперсных некондиционных ферросплавов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который был был предложен как энергоэффективный способ получения тугоплавких неорганических соединений — карбидов, силицидов, нитридов и пр. При этом СВС-продукты имеют уникальную структуру, которая образуется в результате прохождения в объеме шихты высокотемпературного фронта горения (температура реакции здесь может достигать 2500 °С и выше) и последующего структурообразования продукта в условиях высокого градиента температур и высокой скорости. Использование СВС для переработки дисперсных некондиционных ферросплавов открывает возможности для получения новых композиционных легирующих и огнеупорных материалов с уникальными свойствами.

В НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск) исследована возможность переработки циклонной пыли ферросилиция путем азотирования в режиме фильтрационного горения при повышенном давлении. Анализ исходных материалов показал, что ПУД ферросилиция высокопроцентных марок ФС65 и ФС75 состоит из дисилицида железа и кремния, а ПУД 45 %-ного сплава — из $FeSi_2$ и FeSi. При взаимодействии таких сплавов с азотом в режиме горения при повышенном давлении образуется высокоазотистый композиционный материал, основу которого составляет β-нитрид кремния, а его своеобразной связкой — железо и его силициды. Показана возможность управ-

ления составом синтезированных материалов путем регулирования давления азота и дисперсности шихты. Обнаружена двухстадийность поглощения азота во время послойного горения циклонной пыли: после прохождения фронта горения протекает процесс объемного дореагирования, в результате которого доля поглощенного азота может возрастать примерно на 30 %. С этим явлением связано отсутствие зависимости концентрации азота в синтезированных продуктах горения от давления.

В соответствии с проведенными лабораторными исследованиями предложена новая технология утилизации ПУД ферросилиция в композиционные СВС-материалы на основе нитрида кремния. Химический состав нитрида кремния и композиционных материалов на его основе производства НТПФ «Эталон» по ТУ 20.13.64-059-21600649–2021 приведен в таблице.

Леточные и набивные желобные массы с упрочняющими добавками Nitro-Fesil и Refrasin, испытанные в доменном цехе ММК, показали лучшие характеристики спекаемости, прочности и коррозионной стойкости в сравнении с традиционными «безнитридными» массами отечественного и импортного производства. При применении в доменных печах ММК вместимостью 3000 м³ леточной массы с упрочняющей добавкой Refrasin получены следующие результаты: удельный расход леточной массы 0,32 кг/т, продолжительность выпуска 1 ч 11 мин, количество буров для вскрытия летки примерно 1,7. Нештатные ситуации из-за сильных разгаров леточных каналов или укорачивания длины леток не наблюдались. По результатам опытно-промышленных испытаний, леточная масса с упрочняющей добавкой Refrasin (производства АО «Динур») была рекомендована к серийному применению на всех доменных печах.

Материал	Массовая доля, %					
	N	Si	Al	Fe	C	O
Нитрид кремния марки НК 1	36,0	60,5	0,5	0,5	0,11	0,6
Композиционный Nitro-Fesil TL	30,0	52,5	0,7	13,5	0,4	1,0
Легирующий Nitro-Fesil A	28,5	54,0	0,5	14,4	0,2	0,7
Композиционный Refrasin	27,0	50,0	1,0	12,0	5,5	1,1

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КРУПНОФОРМАТНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СВОДА ЭЛЕКТРОПЕЧИ

(✉)
E-mail: opitsik@magnezit.com

© О. Н. Пицик (✉), **Е. А. Киселева**, **Д. А. Найман**
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

На Саткинской производственной площадке Группы Магнезит разработан термостойкий периклазовый огнеупор марки ПЦП-90 для футеровки свода ферросплавных печей Актюбинского завода ферросплавов (АЗФ). При работе этих печей огнеупоры испытывают значительные термические напряжения и химическое воздействие агрессивных компонентов. Для обеспечения требуемой стойкости футеровки свода применяют импортные крупногабаритные корундомуллитовые огнеупоры длиной до 550 мм, которые после эксплуатации имеют небольшую остаточную толщину.

Опытные термостойкие периклазовые огнеупоры размерами 400×250×90 мм имели следующие показатели: предел прочности при сжатии около 60 Н/мм², открытая пористость около 16 %, термостойкость (1300 °С – вода) более 25 теплосмен, температура начала размягчения (по ГОСТ 4070–2020) выше 1700 °С. Огнеупоры были установлены совместно с корундомуллитовыми в разных зонах футеровки свода ферросплавной печи постоянного тока: в зоне газохода со стороны 1-й шлаковой летки, в зоне 3-го взрывного клапана со стороны 2-й шлаковой летки, между 1- и 2-м взрывными клапанами напротив 1-й металлической летки. Осмотр состояния футеровки свода после эксплуатации печи показал, что опытные огнеупоры отслужили в зоне футеровки свода между 1- и 2-м взрывными клапанами 7 мес без износа с сохранением первоначальных размеров (см. таблицу).

Сравнительный анализ состояния изделий показал следующее:

– опытные периклазовые изделия сохранили начальные размеры с образованием устойчивого гарнисажного покрытия на рабочей поверхности;

– серийно применяемые корундомуллитовые огнеупоры подверглись износу (115–200 мм) с образованием трещин.

По данным петрографического анализа образцов изделий после службы в футеровке свода ферросплав-

Огнеупор	Толщина футеровки, мм		Износ, мм
	начальная	остаточная	
Опытный	400	400	0
Импортный	425	310	115
»	550	350	200

ной печи АЗФ, коррозия опытного огнеупора отсутствует; зафиксировано уплотнение его микроструктуры за счет высокотемпературной перекристаллизации с образованием новых фаз при взаимодействии с компонентами шлака (шпинель и форстерит), заполняющими поровое пространство изделия. Механизм интенсивного износа корундомуллитовых огнеупоров заключается в коррозии огнеупорных компонентов с образованием легкоплавких щелочных алюмосиликатов под действием высокой температуры.

Результаты промышленных испытаний подтвердили техническую возможность применения в футеровке свода ферросплавной печи АЗФ огнеупоров разработанного состава в качестве альтернативы применяемым огнеупорам зарубежных производителей. В настоящее время на Саткинской производственной площадке продолжается промышленное освоение технологии производства крупноформатных периклазовых термостойких изделий с применением современного технологического оборудования.

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

ОЦЕНКА СИСТЕМЫ ПЫЛЕГАЗООЧИСТКИ ПРИ ПЛАВКЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ

© Д. т. н. **В. А. Соколов** (✉), к. т. н. **С. С. Киров**

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

(✉) E-mail: sokolov235@yandex.ru

Огнеупоры с высоким содержанием оксида хрома (плавленолитые хромшпинелидные и керамические хромоксидные) благодаря исключительно высокой коррозионной стойкости к агрессивным минеральным расплавам не имеют альтернативы среди всех типов огнеупорных материалов. Наиболее эффективно они используются для футеровки печей, производящих стекловолокно, минеральную вату, а также установок для утилизации радиоактивных отходов. Следует отметить, что отсутствие в России специализированного производства хромсодержащих огнеупоров и полная зависимость отечественных предприятий от зарубежных поставщиков небезопасны в условиях экономических кризисов.

С учетом возможности организации производства плавленолитых хромсодержащих огнеупоров на базе отечественных научно-технологических разработок важным является обеспечение экологической безопасности. Это связано с использованием в составе сырья технического оксида хрома и возможной вероятностью присутствия и образования в технологическом процессе шестивалентного хрома. В этой связи создание эффективной системы пылегазоочистки при плавке хромсодержащих огнеупоров в электродуговой печи является важной задачей.

Оценка планируемой системы пылегазоочистки при плавке хромсодержащих огнеупоров в электродуговой печи ДСП-1,5 проведена с учетом практики получения таких материалов на Щербинском заводе электроплавленых огнеупоров и комбинате «Магнезит». При плавке шихты хромсодержащих огнеупоров наблюдается образование некоторого количества соединений шестивалентного хрома (хромового ангидрида) — соединения первой категории токсичности; его ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 0,01 мг/м^3. Схема газоочистки должна обеспечивать снижение содержания в отходящих газах электропечи соединений шестивалентного хрома до уровня ПДК в атмосфере 0,0015 мг/м^3. Кроме того, схема газоочистки должна быть безотходной, т. е. уловленные из газа пыль шихты и возгоны хрома должны быть возвращены в схему производства.

В основу исходных данных для проектирования системы газоочистки заложены: параметры газовой фазы электропечи ДСП-0,5 комбината «Магнезит» с корректировкой на производительность печи ДСП-1,5; результаты работ УНИХИМа по газоочистке заводов хромовых соединений (производство хромового ангидрида и оксида хрома) и промывных отделений сернокислотных цехов; данные лабораторных исследований по возгонке хромового ангидрида и оксида хрома.

Приведена схема газоочистки, включающая последовательно установленные циклон, два скруббера и два мокрых электрофильтра. Схема является безотходной. Это достигается тем, что конденсат электрофильтров и шлам скрубберов смешивают с сухой пылью из циклона, смесь брикетируют на валковом прессе, а брикеты возвращают в электропечь. Лабораторные опыты на гидравлическом прессе и модельные опыты на валковом прессе показали возможность получения высокопрочных брикетов из пыли хромшпинелида.

Проведены экологическая оценка производства и обстановки рабочей зоны, в том числе определение фона по шестивалентному хрому и диоксиду серы. Найдено, что хром в фоне отсутствует, а система газоочистки обеспечивает выполнение норм ПДК без рассеивания выхлопной трубой.

ТЕПЛОТЕХНИКА

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО РЕГЕНЕРАТОРА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

(✉)
E-mail: vdzuzer@yandex.ru

© Д. т. н. **В. Я. Дзюзер** (✉), **Ю. В. Гизатуллина**
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Эффективность регенерации энергии дымовых газов для подогрева воздуха на горение определяется конструктивными и режимными параметрами теплообменного устройства. В стекловаренных печах в основном используют вертикальные регенеративные теплообменники, КПД которых составляет 60–68 %. При определенных условиях энергоэффективность регенераторов может превышать 70 %. Количество рекуперируемой энергии зависит от объема насадки в регенераторе. Как правило, объем насадки лимитируется ее высотой, что обусловлено размерами регенератора и условиями привязки печи в производственном здании. В этой связи представляется актуальным применение многооборотных схем теплорегенерации.

Цель данной работы — разработка технических решений по модернизации регенератора стекловаренной печи № 1 ТОО «Qazaq Glass Company» (г. Алматы). Печь производительностью 160 т/сут предназначена для варки бесцветного тарного стекла. Модернизация регенератора обусловлена необходимостью уменьшения удельного расхода теплоты на варку от 1250 до 1150 ккал/кг и снижения температуры дыма перед трубой до 370 °С. Существующий двухоборотный регенератор имеет КПД, равный 65,7 %. При температуре подогрева до 1260 °С доля физической теплоты воздуха в тепловом балансе печи составляет 36,6 %. Температура дымовых газов на входе и выходе из регенератора равна 1450 и 411 °С соответственно.

Расчеты показывают, что габаритные размеры двухоборотного регенератора печи № 1 достаточны для реализации трехоборотной схемы регенерации теплоты дыма. В конструкции трехоборотного регенератора в наибольшей мере могут быть учтены особенности коррозионного износа огнеупоров. По условиям службы огнеупоров насадку по высоте регенератора (сверху–вниз) условно разделяют на три зоны: высокотемпературную, конденсации сульфатов и низкотемпературную. Выделенные зоны насадки соответствуют горячей, средней и холодной камерам трехоборотного регенератора. Установлено, что ограничения по высоте насадки (5–6 м) выполняются при условии, что температура дыма в средней камере изменяется в пределах 1000–700 °С. Совместное решение уравнений теплопередачи и теплового баланса для каждой камеры регенератора позволило определить, что трехоборотная схема регенерации обеспечивает подогрев воздуха на горение до 1310 °С. При этом температура дыма перед трубой снижается до 362 °С. КПД трехоборотного регенератора составляет 69,0 %, а доля физической теплоты воздуха в тепловом балансе печи равна 40,0 %.

Насадка нового регенератора выполнена дымоходными блоками горшечного типа высотой 150 мм с толщиной стенки 30 мм. В горячей и холодной камерах установлены блоки типа TL 15/15 с горизонтальными проходами в боковых стенках. Блоки изготовлены из периклаза (97 % MgO) кажущейся плотностью 2960 кг/м^3. В средней камере использованы блоки TG 15/15 (без горизонтальных проходов), изготовленные из магнезиальноциркониевого огнеупора (97 % MgO, 14 % ZrO_2) кажущейся плотностью 3100 кг/м^3.

Суммарный объем насадки в трех камерах равен 251,9 м^3, ее масса 204,4 т. Рациональное использование насадки разной плотности позволило снизить ее массу в регенераторе на 66,8 т.

ТЕПЛОТЕХНИКА

РАСЧЕТ И КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОГО СВОДА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

(✉)
E-mail: vdzuzer@yandex.ru

© Д. т. н. **В. Я. Дзюзер** (✉), **Д. В. Паньков**
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Свод стекловаренной печи является объектом индивидуального проектирования. Его выполняют в виде лучковой арки с центральным углом 60° и одним замком на оси свода. Для кладки свода используют высококачественный стекольный динас, характеризующийся сбалансированным химическим составом, в котором массовая доля SiO_2 не менее 96 %, а Fe_2O_3 не превышает 0,4 %. При выборе конкретных марок динаса учитывают температуру длительного применения (1580–1600 °С) и максимальный локальный нагрев до 1620 °С. Допуски на линейные размеры изделий не должны превышать ± 1 мм. Гранулометрический состав динасового мертеля определяют диапазоном 0–0,3 мм, что обеспечивает толщину шва 1–2 мм. Содержание оксида кремния в мертеле не менее 95,5 %, а оксида железа не более 0,1 %.

Толщина свода (375–500 мм) определяется шириной пролета (6–11 м). Кладку свода выполняют клиновыми изделиями без применения прямых кирпичей. При этом сбавок (разнотолщинность) двухстороннего

клина может иметь как четное, так и нечетное значение. Расчет свода и типоразмеров клиновых изделий выполняют методом последовательных приближений с конструктивно приемлемой корректировкой ширины пролета. Приведем несколько примеров из проектной практики В. Дзюзера.

В стекловаренной печи производительностью 120 т/сут ширина пролета равна 6,65 м. Свод толщиной 400 мм выполнен клиновыми кирпичами, сбавок которых равен 6 и 7 мм. В своде печи (330 т/сут) с шириной пролета 8,89 м и толщиной 450 мм использованы клиновые изделия, имеющие сбавок 5 и 7 мм. Аналогичными клиновыми изделиями выполнен свод печи (420 т/сут) толщиной 450 мм с шириной пролета 10,36 м.

Эксплуатационная надежность динасового свода зависит от его газоплотности, которая обеспечивается применением только клиновых изделий и теплоизоляцией кладки, выполняемой после герметизации ее наружной поверхности водным раствором мертеля. Толщина герметизирующего слоя 10 мм. Целесообразность теплоизоляции продиктована не только снижением потерь теплоты в окружающую среду, но и особенностями термического расширения стекольного динаса, завершаемого при 1350 °С.

Результаты расчета теплопередачи свидетельствуют о том, предусмотренная проектом структура теплоизоляции свода в 4,4 раза уменьшает потери теплоты в окружающую среду по сравнению с неизолированной огнеупорной кладкой. При этом она сохраняет свою пригодность к эксплуатации при предельной (локальной) температуре нагрева внутренней поверхности свода и создает тем самым объективные предпосылки для безопасной работы печи на форсированных режимах работы.

Расчет потерь теплоты через свод производят по одномерному уравнению теплопередачи для цилиндрической стенки при смешанной постановке граничных условий I и III рода. Граничные условия I рода задают средней температурой поверхности свода, определяемой математическим моделированием внешнего теплообмена в рабочем пространстве печи. Например, в стекловаренной печи производительностью 330 т/сут с удельным съемом стекломассы 2,83 т/(м^2·сут) средняя температура свода равна 1512,6 °С. Для неизолированного свода толщиной 450 мм и радиусом нижней дуги 8,89 м наружная температура кирпича равна 219,5 °С. Плотность теплового потока в окружающую среду, рассчитанная по погонной плотности, составляет 4380,5 Вт/м^2. Средняя температура нагрева свода (866,0 °С) свидетельствует о незавершенности термического расширения огнеупора.

В зарубежной практике теплоизоляцию свода выполняют динасовым кирпичом кажущейся плотностью 590–1100 кг/м^3 с квалификационной температурой 1500–1600 °С. В качестве примера приведем наиболее эффективный вариант теплоизоляции, выполненный двумя слоями кирпича по 65 мм (1100 кг/м^3) и тремя слоями кирпича по 65 мм (590 кг/м^3). Температура наружной поверхности огнеупора и теплоизоляции 1227,6 и 97,5 °С соответственно. Плотность теплового потока в окружающую среду 1111,6 Вт/м^2. Следует отметить, что средняя температура нагрева огнеупора 1370,1 °С свидетельствует о завершении термического расширения динаса и создании условий для его длительной эксплуатации.

В проектах В. Дзюзера теплоизоляция свода выполнена штучными и рулонными теплоизоляционными изделиями. Например: 1-й слой — кирпич (114 мм) кажущейся плотностью 1100 кг/м^3; 2-й слой — рулонные маты Cerachem™ Blanket толщиной 50 мм (128 кг/м^3) и 3-й слой — рулонный войлок МКРВ-200 (4 слоя по 20 мм; 200 кг/м^3). В этом варианте температура наружной поверхности огнеупора и теплоизоляции 1237,9 и 96,3 °С соответственно. Плотность теплового потока в окружающую среду 1084,7 Вт/м^2.

Применение муллитокремнеземистых волокнистых изделий существенно упрощает установку теплоизоляции и облегчает ее демонтаж в случае проведения локальных ремонтов огнеупорной кладки. Многослойное покрытие рулонным волокном обеспечивает перекрытие стыков отдельных рулонов. Для защиты внешней поверхности теплоизоляции свода от шихтовой пыли ее покрывают стеклотканью.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ И ЖАРОСТОЙКИЙ ГАЗОБЕТОН НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ШАМОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© К. т. н. **В. А. Абызов**(✉), **Н. Е. Посаднова**
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия
(✉) E-mail: uralniist@mail.ru

Одна из актуальных задач материаловедения — разработка энергоэффективных (не требующих обжига) жаростойких теплоизоляционных материалов. Для работы при высоких температурах (1400 °С и выше) на российском рынке представлены, главным образом, штучные обжиговые изделия (шамотные и корундовые легковесные, шамотно-волокнистые плиты, высокоглиноземистые материалы на основе огнеупорного волокна). Технология обжиговых материалов не предусматривает широкой номенклатуры изделий по типоразмерам. В то же время ячеистые бетоны не только не требуют обжига, но и позволяют изготавливать изделия сложной формы, а также крупноразмерные (до 600–800 мм). Ячеистые бетоны практиче-

ски не требуют калибровки и шлифования. Рабочая температура наиболее огнеупорной разновидности газобетона (на фосфатных связующих) составляет 1400–1600 °С в зависимости от вида заполнителя и плотности материала.

Для производства алюмофосфатного связующего и его разновидностей, используемых в технологии фосфатного газобетона, требуется дорогостоящий гидроксид алюминия. Снизить стоимость можно путем перехода на алюмосиликофосфатное связующее, получаемое на основе алюмосиликатных материалов. Для снижения стоимости связующего, а также утилизации промышленных отходов фосфатную связку получали нейтрализацией ортофосфорной кислоты дисперсными алюмосиликатными отходами шамотного производства. В работе была использована 0,25- и 0,5-замещенная фосфатная связка.

В результате проведенных исследований было установлено, что полученное алюмосиликофосфатное связующее по своим свойствам (плотность, вязкость, огнеупорность) незначительно отличается от алюмоборфосфатного и пригодно для получения фосфатного газобетона. Средняя плотность связки составила 1,48 г/см^3 при степени замещения 0,25. В качестве огнеупорных наполнителей использовали шамотный порошок ЗШБ производства АО «Сухоложский огнеупорный завод», зерновой состав которого удовлетворял требованиям к классу 5, а также регенерированный нормальный электрокорунд фракции мельче 0,2 мм. Для частичной замены наполнителей вводили добавку алюмосиликатных дисперсных отходов — пыль с электрофильтров производства шамота, содержащую не менее 32 % Al_2O_3. Удельная поверхность отходов не менее 3000 см^2/г; неполный обжиг обеспечивал активность поверхности наполнителя к затворителю. В качестве газообразователя была использована алюминиевая пудра ПАП-2.

С применением шамотного заполнителя был получен газобетон со средней плотностью 550–800 кг/м^3. Температура его применения 1400–1500 °С в зависимости от плотности. Использование в качестве добавки алюмосиликатных дисперсных отходов обеспечивает увеличение прочности шамотного газобетона до 2,5 МПа при средней плотности 600 кг/м^3. С использованием корундового заполнителя был получен газобетон со средней плотностью 650–900 кг/м^3 и максимальной температурой применения 1500–1600 °С. Термостойкость газобетона 10–15 теплосмен воздух–800 °С (по ГОСТ 20910–2019).

Установлено, что введение добавки в виде отходов обеспечивает повышение прочности газобетона на 10–20 % относительно контрольных составов. Таким образом, разработанный газобетон на алюмосиликофосфатном связующем, дисперсных шамотных и корундовых заполнителях не уступает по прочности и температуре применения ранее разработанному газобетону на алюмофосфатной связке.

В настоящее время в ЮУрГУ проводятся работы, направленные на повышение термостойкости фосфатного ячеистого бетона; проходит апробация материала в промышленных условиях.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЖАРОСТОЙКИЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ДОБАВКОЙ ШЛАКА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМИСТОМ ВЯЖУЩЕМ

(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Абызов**(✉), **С. Н. Черногорлов**
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

Одним из наиболее перспективных видов теплоизоляции в интервале 1200–1300 °С являются легкие жаростойкие бетоны. Однако большинство легких заполнителей имеют ограниченную температуру применения. В связи с этим целесообразно расширить номенклатуру ячеистого бетона.

Для изготовления ячеистого бетона в качестве вяжущего был использован глиноземистый цемент ГЦ марки Secar 38R (производства Kerneos), отличающийся интенсивным набором прочности. Для повышения огнеупорности вяжущего и бетона на его основе, а также снижения его себестоимости цемент был модифицирован добавкой высокоглиноземистого шлака алюминотермического производства ферротитана (марки ППГ-65, ПАО «Ключевской завод ферросплавов»). Состав шлака представлен огнеупорными соединениями — преимущественно шпинелью, CA_6 и перовскитом. Присутствие небольшого количества CA_2 обеспечивает шлаку комплексное действие — как огнеупорный наполнитель и как компонент вяжущего. Модифицированный цемент получали помолом шлака ферротитана и последующим смешиванием его с исходным ГЦ. Модифицированное вяжущее имеет удельную поверхность 4000–4200 см^2/г. Нормальная густота цемента не увеличилась, так как шлак имеет пониженную по сравнению с ГЦ смачиваемость водой. Начало схватывания — не ранее 45 мин, прочность при сжатии в 3-сут возрасте не менее 50 МПа. Отмечено, что введение добавки шлака снижает усадочные деформации цементного камня. Так как в глиноземистом цементе при гидратации почти не выделяется щелочь, для регулирования процессов вспучивания газобетонной смеси вводили добавки солей щелочных металлов, повышающие pH среды, а также поверхностно-активные вещества.

В качестве заполнителя был использован шамотный порошок марки ЗШБ производства АО «Сухоложский огнеупорный завод», зерновой состав порошка

удовлетворял требованиям к классу 5. Для обеспечения процесса вспучивания в смесь вводили добавку алюминиевой пудры ПАП-2 по ГОСТ 5494–95.

В результате проведенных исследований был разработан быстротвердеющий (твердение в нормальных условиях при (20±2) °С) ячеистый жаростойкий материал (газобетон) со средней плотностью после сушки 650–800 кг/м^3. Предел прочности при сжатии бетона после 3-сут твердения 1,5–3,2 МПа. Дополнительное введение в смесь добавок-модификаторов позволяет после 12–18 ч твердения в нормальных условиях обеспечить предел прочности при сжатии газобетона не менее 75 % прочности через 3 сут твердения. Максимальная температура применения бетона не ниже 1300 °С, термостойкость воздух – 800 °С (по ГОСТ 20910–2019) 5–10 теплосмен в зависимости от плотности материала.

В настоящее время проводятся работы по повышению качества легкого бетона и расширению номенклатуры заполнителей. В НПП «Уралбоксит» (г. Челябинск) была произведена опытная партия изделий из газобетона со средней плотностью 650 кг/м^3. Изделия изготовлены в виде блоков размерами 600×300×(100÷200) мм.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ

(✉)
E-mail: mora1997@mail.ru

© **М. С. Антипов** (✉), **А. Д. Бажина**, к. т. н. **А. С. Константинов**, д. т. н. **П. М. Бажин**
ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова Российской академии наук» (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

В современной технологии непрерывной разливки расплавленного металла используются шиберные затворы, которые играют роль заслонок из плит огнеупорного материала. Такие плиты во время эксплуатации испытывают повышенные физико-механические и термические нагрузки. Ключевая проблема в эксплуатации шиберных затворов заключается в незначительном сроке службы огнеупорных плит. Выход огнеупорной плиты из строя влечет за собой потери разливаемого металла и остановку технологической линии для замены плиты, что в разы удорожает производство.

Разработан новый металлокерамический материал на основе карбида титана с химически активной матрицей из нихрома (ПХ20Н80), синтезированного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего высокотемпературного деформирования в условиях СВС-экструзии [1,2]. В качестве исходных реагентов использовали коммерческие порошки Ti (60 мкм, 99,1 %), C (1 мкм, 99,1 %) и NiCr (70 мкм, 99,9 %) при расчете, что после синтеза образуется 70 мас. % TiC и 30 мас. % связки NiCr. В результате проведенных работ были получены образцы диаметром 1–3 мм и длиной до 350 мм.

По данным рентгенофазового анализа, при СВС-экструзии формируется материал, который по сравнению с расчетным состоит из четырех фаз: TiC, $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$, Cr_3C_2 и Ni. Установлено, что основной фазой являются зерна TiC округлой формы, расположенные в матрице из NiCr ($Cr_{1,12}Ni_{2,88}$) и Ni. В объеме материала встречаются области с упрочняющими фазами карбида хрома (Cr_3C_2). Полученные металлокерамические материалы имеют твердость до 67,5 *HRC* и находятся на уровне вольфрамовых и безвольфрамовых твердых сплавов; микротвердость до 13,5 ГПа. Следует отметить, что предел прочности при изгибе полученного материала зависит от его пористости составляет 1080–1800 Н/мм^2. Регулировкой технологических параметров СВС-экструзии можно получать материалы с заданными структурой и набором свойств.

Полученные металлокерамические изделия предполагается использовать в дальнейшем как электроды для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ) на поверхность плит для шиберных затворов. Ранее было установлено, что улучшенные физико-механические свойства электродных материалов позволяют увеличить износостойкость обрабатываемой детали при повышенных термических и физико-механических нагрузках в 4–6 раз. В перспективе планируется получить из этих материалов сами шиберные затворы.

* * *

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiO_2 С ДОБАВКОЙ ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДОВ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

(✉)
E-mail: mariavartanyan@mail.ru

© К. т. н. **М. А. Вартанян** (✉), к. т. н. **А. В. Макаров**, **Н. А. Попова**
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

По мере ужесточения требований природоохранного законодательства в Российской Федерации для металлургических и машиностроительных предприятий все большую актуальность приобретает проблема утилизации отработанных сталелитейных песчаных формовочных смесей (ОФС), или так называемых «горелых земель». По некоторым данным, на 1 т литья образуется от 5 до 13 т ОФС. С переходом российской экономики к модели «замкнутого цикла» ОФС из крупнотоннажных отходов становятся ценным вторичным ресурсом. Одним из возможных способов их переработки является регенерация, в результате которой формируются два основных продукта: рядовой формовочный песок и тонкодисперсная высокощелочная пыль (ВЩП). Существующий технологический процесс предполагает повторное использование песчаной фракции для изготовления формовочных масс (до 50 % песка) либо ее утилизацию и повторное использование в смежных отраслях, прежде всего в качестве заполнителя при производстве бетонов, при организации полигонов для размещения твердых отходов, в дорожном строительстве. Пылевую фракцию в настоящее время размещают в отвалах, однако можно ожидать, что ВЩП может стать ценным сырьем для изготовления динасовых огнеупоров, дополняя или частично заменяя традиционные минерализаторы: оксид кальция, оксид железа и их смеси.

Цель работы — исследование влияния ВЩП, образующейся в литейном производстве АО «Балаково-ЦЕНТРОЛИТ», на процессы фазо- и структурообразования в керамическом материале на основе диоксида кремния, имитирующем динасовый огнеупор. В качестве исходных материалов для изготовления образцов использовали регенерированный формовочный песок (РФП), ВЩП, тонкомолотый кварцевый песок ВС-050-1б, измельченный в шаровой мельнице до удельной поверхности частиц 10 тыс. $см^2/г$, и контрольные минерализаторы: свежеобожженную известь (A = 94 %) из синтетического карбоната кальция (ГОСТ 8253–79) либо оксид железа (III) квалификации ч. РФП и ВЩП являются техногенными отходами с переменным составом, поэтому дополнительно определяли их характеристики методами гелиевой пикнометрии и рентгенофлюоресцентного анализа.

В технологии динасовых огнеупоров важнейшее значение имеет подбор зернового состава формовочной массы, поэтому авторы определяли размер частиц каждого из компонентов сухим способом по методике, аналогичной ГОСТ 8735–88. Средневзвешенный размер зерен РФП составил 0,67 мм, ВЩП 0,045 мм; гранулометрический состав опытных масс рассчитывали по уравнению Андреасена. Из масс одноосным полусухим прессованием при давлении 100 МПа формовали образцы в виде цилиндров высотой 23 и диаметром 23 мм, которые обжигали в электрических печах в воздушной среде. Для составов, содержащих традиционные минерализаторы (CaO, Fe_2O_3), максимальная температура выдержки составляла 1400 °С, для составов с ВЩП и/или тонкомолотым песком — 1280 °С ввиду возможного формирования значительного количества маловязкого расплава.

По результатам рентгенофазового анализа и петрографических исследований, структура образцов, содержащих ВЩП, слагается хорошо оформленными сростками тридимита с практически полным перерождением. Тридимитовый каркас плотный, с прерывистыми прослойками кристобалита, содержание которого не более 10 %. Кварц в структуре остова не наблюдается. При введении песка однородность структуры образцов нарушается, увеличивается содержание кристобалита; появляются аморфная стеклообразная фаза (расплав) и отдельные непереродившиеся зерна кварца.

В отсутствие ВЩП процесс перерождения тридимита протекает слабо. Образец без минерализаторов имеет видимую неоднородную структуру. Основной фазой в материале является β-кварц в виде крупных зерен; кристобалит не наблюдается, перерождение тридимита очень слабое, его содержание составляет 15–20 %. Введение минерализаторов ожидаемо интенсифицирует процесс тридимитизации, однако структура образцов остается неоднородной. В присутствии CaO материал слагается кварцем, тридимитизация протекает слабо, неравномерно, кристаллы тридимита наблюдаются на поверхности зерен основной фазы. При введении Fe_2O_3 (7–8 %) в образце появляется примесь фаялита (7–8 %); присутствуют кристобалит, а также участки практически непереродившихся крупных зерен кварца размерами 80–160 мкм (3–4 %).

Полученные данные о фазовом составе и микроструктуре образцов находятся в хорошем согласии с результатами расчета степени тридимитизации смесей. По-видимому, введение ВЩП действует аналогично традиционным минерализаторам (CaO и Fe_2O_3): тридимитизация протекает за счет перерождения через жидкую фазу. В присутствии ВЩП достигается максимальная степень тридимитизации (порядка 90 %), что отчетливо наблюдается в структуре образцов.

Таким образом, применение отходов регенерации отработанных сталелитейных жидкостекольно-песчаных форм в виде пылевой фракции оказывается перспективным, поскольку позволяет повысить степень тридимитизации не менее чем на 10 % по сравнению с традиционными минерализаторами при снижении не ниже чем на 100 °С температуры обжига.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ СУШКИ НА СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТА, ИЗГОТОВЛЕННОГО НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОН, ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ГОРЯЧИХ ГАЗОВ

© Д. т. н. **Б. Л. Красный**[1] (✉), к. т. н. **К. И. Иконников**[1], к. ф.-м. н. **Д. Д. Бернт**[1], к. т. н. **Д. О. Лемешев**[2] (✉), **А. С. Сизова**[1], **А. Л. Галганова**[1], **О. И. Родимов**[1]

(✉) E-mail: bakor@ntcbakor.ru

E-mail: diolem@muctr.ru

[1] ООО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

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

Температура газов, отходящих от плавильных, стекловаренных и клинкерных печей, мусоросжигательных котлов, котельных и других тепловых агрегатов, составляет выше 1000 °С. Традиционную очистку высокотемпературных газов проводят с применением рукавных фильтров или электрофильтров, которые обладают высокой эффективностью. Однако температура их применения ограничена. При использовании фильтрационных способов очистки температуру газов снижают путем диспергирования в газоход воды или подмешивания атмосферного воздуха. Это приводит к увеличению объема фильтруемого газа, а при диспергировании воды появляется необходимость создания замкнутой системы оборотной воды.

Для снижения энергозатрат при очистке горячих газов используют фильтрационные установки, содержащие в качестве фильтровальных элементов керамические фильтры на основе алюмосиликатных волокон. Это позволяет проводить фильтрацию газов без предварительного охлаждения; появляется возможность осуществлять рекуперацию тепловой энергии, что значительно повышает эффективность использования невозобновляемых источников энергии.

Для возможности очистки высокотемпературного газа фильтрующий элемент должен обладать одновременно высокой термостойкостью, проницаемостью и механической прочностью. Для достижения таких показателей термостойкое связующее, скрепляющее волокна в каркас, должно равномерно распределяться по толщине стенки фильтра. Это существенно зависит от метода сушки, используемого при изготовлении фильтра. В процессе сушки частицы связующего вместе с влагой диффундируют в нагреваемую поверхность и скапливаются у внешней стенки фильтра, создавая непроницаемый слой; это уменьшает проницаемость фильтра. Прочность внешнего слоя волокон, не скрепленных связующим, невелика, как и суммарная прочность элемента.

В НТЦ «Бакор» изготовили серию керамических фильтрующих элементов (ФЭ) с применением разных методов сушки. Микроволновую сушки и сушку после заморозки использовали для уменьшения миграции связующего, конвективную сушку — для сравнения результатов и оценки эффективности снижения миграции. Использование метода заморозки с последующей конвективной сушкой обосновано свойством кремнезоля при заморозке необратимо превращаться в гель, в результате чего миграция связующего при дальнейшей сушке снижается.

В качестве исходных компонентов использовали алюмосиликатные волокна (Al_2O_3 46,0 %,SiO_2 53,5) диаметром 1,29–17,3 мкм и длиной 84 мкм–19 мм. Катионный крахмал использовали в качестве временного технологического связующего, золь диоксида кремния (концентрация SiO_2 35 мас. %, диаметр мицелл 10,0–15,0 нм, pH 8,8–10,4) — в качестве высокотемпературного связующего. ФЭ на основе алюмосиликатного волокна были изготовлены методом вакуумной фильтрации с последующей обточкой заготовки, пропиткой золем оксида кремния и сушкой разными методами.

Прочность на разрыв ФЭ испытывали на образцах, вырезанных из стенок ФЭ и термообработанных при 1000 °С (предположительная эксплуатационная температура). Для определения миграции связующего при сушке на образцы наносили насечки для нарушения сплошности внешнего слоя стенки элемента. Аэродинамическое сопротивление ФЭ оценивали по разнице давления воздуха при входе в ФЭ и при выходе из него, отнесенной к площади фильтрующей поверхности фильтра. Свойства полученных изделий, изготовленных с применением разных методов сушки, приведены в таблице.

Микроволновая сушка и заморозка ФЭ с последующей конвективной сушкой не устраняют миграцию связующего полностью, но позволяют снизить ее интенсивность. ФЭ, изготовленные с применением этих методов сушки, характеризуются структурной однородностью, более низкими значениями аэродинамического сопротивления, а также относительно высокой механической прочностью даже при нарушении сплошности внешнего слоя стенки ФЭ.

Показатель	Конвективная сушка	Микроволновая сушка	Заморозка с последующей конвективной сушкой
Прочность при разрыве образцов ФЭ, МПа:			
без нарушения сплошности внешнего слоя стенки ФЭ	0,35±0,05	0,48±0,08	0,57±0,07
с нарушением сплошности внешнего слоя стенки ФЭ	0,04±0,02	0,44±0,06	0,52±0,06
Аэродинамическое сопротивление ФЭ при удельном расходе воздуха 100 м³/(м²·ч), Па	700±50	410±50	490±50

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА КОРДИЕРИТОВОГО И МУЛЛИТОКОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВОВ

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© **Н. С. Лебедев** (✉)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

С точки зрения синтеза термостойких керамических материалов с высокой устойчивостью к агрессивным химическим реагентам и низким ТКЛР перспективной является система $MgO–Al_2O_3–SiO_2$, в которой имеется тройное соединение кордиерита ($2MgO·2Al_2O_3·5SiO_2$), обладающее малым ТКЛР в широком диапазоне температур. Синтез кордиеритовой и муллитокордиеритовой керамики обычно проводят высокотемпературным обжигом шихты, содержащей в разных соотношениях глинозем, тальк и огнеупорную глину (каолин). Термостойкие кордиеритсодержащие материалы рационально использовать в условиях резких колебаний температур и воздействия агрессивных реагентов, поэтому они широко применяются при изготовлении термостойкой химической посуды, электрокерамики, пористых носителей катализаторов, керамических фильтров, распределительных насадок и др.

За последние десятилетия проведено множество научно-прикладных исследований в области керамических материалов, содержащих кордиерит. Однако в России на сегодняшний день не существует промышленного производства кордиеритовой керамики, соответствующей мировым стандартам. Основными недостатками известных российских аналогов являются: малое содержание кордиерита в полученных изделиях (<50 мас. %), высокая стоимость сырьевых материалов (часто импортных), низкая прочность изделий в интервале низких температур, узкий температурный диапазон спекания.

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ(ТУ) разработана методика получения термостойкой кордиеритовой и муллитокордиеритовой керамики с содержанием кордиерита до 80 мас. % и широким диапазоном пористости (открытая пористость 1,0–25,0 %). Керамика характеризуется кажущейся плотностью 1,70–2,40 г/см^3 и высокой термостойкостью (> 20 теплосмен 950 °С–вода). Следует отметить, что для производства термостойкой кордиеритовой и муллитокордиеритовой керамики предлагается использовать только доступное отечественное сырье.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ШЛИКЕР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ОБЪЕМНОЙ ФОРМЫ

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© **Я. О. Наревич** (✉)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время интенсивно развиваются технологии получения керамических изделий (в том числе крупногабаритных), обладающих сложной объемной формой. Такие изделия предназначены для службы в условиях высоких температур и механических нагрузок, в агрессивных средах. Традиционными методами формования производство таких изделий практически невозможно, однако подобные изделия на основе керамических материалов успешно создаются с применением аддитивных технологий.

Известны разные способы получения керамических изделий сложной объемной формы с высокими техническими и функциональными характеристиками с применением современных процессов 3D-печати. Некоторые из них включают предварительное изготовление мягкой силиконовой матрицы методом отливки жидкого силикона в форму, созданную из термопластичного материала (пластика) по технологии 3D-печати. В силиконовую матрицу заливается керамический шликер (как правило, термопластичный) с последующей термообработкой, удалением силиконовой оболочки, механической обработкой заготовки изделия и окончательным его высокотемпературным обжигом (пат. US 2005/0023710, B29C 35/08; RU 2641683).

Силиконовая матрица, используемая для заливки керамического шликера, обладает упругостью и эластичностью. Ее поверхность шликером не смачивается, что снижает вероятность возникновения дефектов изделий. В подобных технологиях одним из важнейших параметров является усадка сырца изделия. Даже с учетом эластичности матрицы незначительная усадка (до 1 %) способна вызвать механические напряжения, приводящие к фрагментации заготовки.

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ(ТУ) разработан состав керамического шликера для получения плотной и прочной корундовой керамики (открытой пористостью 10–23 %), обладающий практически нулевой усадкой в процессе затвердевания в пластиковой или силиконовой форме. Минимальная усадка достигается за счет применения добавок, формирующих рыхлую структуру при термическом удалении дисперсионной среды, и тщательного подбора фракционного состава твердой фазы шликера.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: kir77766617@yandex.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉)
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Предлагается нетрадиционный вариант комплексной, прогнозной, количественной оценки относительной стойкости огнеупорных материалов на основе синергетической взаимосвязи трех главных факторов: теплофизического (температура плавления или огнеупорность), термодинамического (энергия Гиббса для оксидов или атомизации для элементов и бескислородных соединений) и кристаллохимического (мольный или атомный объем).

Главным источником информации для создания новых, более эффективных и совершенствования существующих огнеупоров являются сведения о механизме и кинетике износа футеровки в процессе ее эксплуатации в разных тепловых агрегатах. В зависимости от природы фазово-структурных превращений, протекающих при эксплуатации огнеупоров в разных средах и условиях, ранее нами установлены восемь видов износа: *1* — высокотемпературная химическая коррозия; *2* — термическое скалывание; *3* — структурное разупрочнение; *4* — оплавление; *5* — пиропластическая деформация; *6* — расплавная эрозия; *7* — газофазная сублимация и эрозия; 8 — механическое разрушение. На долю двух первых видов износа приходится в сумме 80–90 % случаев выхода футеровки из строя. Как правило, в реальности происходит синхронное сочетание воздействия нескольких типов износа.

При всех видах износа определяющее значение для ресурса работы огнеупора имеют его теплофизические свойства, в первую очередь температура плавления (огнеупорность) и ТКЛР. Второй фундаментальной характеристикой является термодинамическая прочность: энергия Гиббса (ΔG^{o}_{T}) для соединений с ионно-ковалентной связью в кристаллах или энергия атомизации (A^{o}_{T}) для металлов и бескислородных соединений, в которых преобладает металлическая или ковалентная связь соответственно.

Анализ кинетики износа разных огнеупоров в идентичных условиях эксплуатации показал, что часто даже более тугоплавкие и термодинамически более прочные минералы имеют меньшую стойкость в сравнении с более легкоплавкими соединениями с более высокими значениями термодинамического потенциала. Оказалось, что причиной данного парадокса является кристаллохимический фактор — резко различающийся мольный объем соединений (V). Например, V графита 5,3 см^3/моль, а корунда 25,6 см^3/моль. Мольный объем V соединения, см^3/моль, равен отношению мольной массы M к его истинной плотности $\rho_{ист}$:

$$V = M/\rho_{ист}$$

и представляет собой важнейший универсальный интегральный кристаллохимический параметр простого вещества, включающий атомные массы всех элементов, входящих в его состав, радиусы атомов, ионов, расстояния между ними и тип химической связи в кристаллах. Он отражает число грамм-молекул (или грамм-атомов) в 1 см^3 соединения (мольная концентрация вещества).

Кристаллохимия и химическая термодинамика — родственные науки, изучающие свойства твердого вещества с позиции атомно-молекулярного строения («архитектура» кристалла) и его энергетического потенциала соответственно. Количественно эту тесную связь наук целесообразно представить в виде отношения Энергии Гиббса ($-\Delta G^{o}_{T}$) к мольному (или атомному для элементов) объему V:

$$E = -\Delta G^{o}_{T}/V,$$

где E (названа нами *энергоплотностью*) — количество энергии в 1 см^3 кристалла, кДж/см^3. E — новый параметр оценки химической активности, теплофизических, механических и других свойств кристаллов.

Так как у всех огнеупоров главное теплофизическое свойство — температура плавления, зависящая как от их кристаллохимии, так и от термодинамической прочности, то для полной характеристики износоустойчивости $И$, кДж·град/см^3, тугоплавкого минерала включим в формулу энергоплотности E (в виде дополнительного сомножителя) температуру плавления минерала $T_{пл}$: $И = T_{д} = E \cdot T_{пл}$. Полученная термоэнергетическая константа минерала $T_{д}$, названная нами *термоэнергоплотностью*, характеризует плотность энергии в 1 см^3 кристалла с учетом его температуры плавления.

Минерал	Химическая формула	$T_{пл}$, °С	E, кДж/см^3	$T_{д}$, 10^3 кДж·град/см^3
Графит	C	3800*	104,7	397,9
Карбид кремния	α-SiC	2830*	100,8	285,3
Бромеллит	BeO	2570	68,5	176,1
Бадделеит	ZrO_2	2700	52,9	150,1
Торианит	ThO_2	3300	44,3	146,2
Периклаз	MgO	2800	50,9	142,3
Оксид гафния	HfO_2	2780	50,6	140,7
Корунд	Al_2O_3	2050	61,4	125,9
Церианит	CeO_2	2727	43,2	117,8
Шпинель	$MgAl_2O_4$	2135	55,1	117,6
Уранинит	UO_2	2750	42,0	115,2
Бонит	$CaO{\cdot}6Al_2O_3$	1850	57,6	106,6
Ларнит	β-Ca_2SiO_4	2135	49,2	104,8
Обожженный доломит	CaO·MgO	2450	42,3	104,1
Известь	CaO	2625	36,9	94,7
Муллит	$3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	1910	47,6	91,0
Форстерит	Mg_2SiO_4	1890	46,9	88,6
Магнохромит	$MgCr_2O_4$	2330	37,7	87,8
Эсколаит	Cr_2O_3	2265	35,9	82,5
Кварц	SiO_2	1713	29,6	50,7

* Температура сублимации, °С.

Материаловедческое изучение лабораторных образцов при испытаниях на расплавоустойчивость и огнеупоров после эксплуатации в промышленных плавильных, нагревательных печах и во многих других тепловых агрегатах показало сильную положительную корреляционную зависимость ($R = 0,75 \div 0,9$) между продолжительностью кампании футеровки тепловых агрегатов и величиной термоэнергоплотности огнеупорных минералов, составляющих эту футеровку. Относительная расчетная износоустойчивость некоторых огнеупорных минералов приведена в таблице.

Наиболее высокую относительную расчетную термоэнергоплотность и износоустойчивость имеют бескислородные соединения графит и карбид кремния, среднюю — ZrO_2, MgO и Al_2O_3, низкую — кварц, что подтверждается практикой службы футеровки в экстремальных условиях эксплуатации.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВНЕДРЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РАСКАЛЫВАНИЯ КЛИНОМ ПРИ ИСПЫТАНИИ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: aplatonov@magnezit.com

© **А. А. Платонов** (✉), **С. Б. Меркурьева**, **Е. Ф. Чайка**, **Л. М. Михайловская**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В связи с расширением на мировом рынке спроса на более качественные виды огнеупорной продукции для футеровки тепловых агрегатов становится актуальным вопрос о совершенствовании методов испытаний огнеупоров. Таких показателей, как прочность, термостойкость, деформация зачастую недостаточно для корректного прогнозирования служебных свойств огнеупоров; требуется их оценка по другим показателям, в частности, по их стойкости к развитию трещин.

В лаборатории материаловедения технического управления Группы Магнезит внедрена методика определения предела прочности при разрушении клином (расклинивание) огнеупорных изделий. Из изделий разных марок изготавливают образцы размерами 100×100×60 мм. На одной из торцевых сторон делают пропил (25×25 мм), по центру которого формируется зарубка толщиной около 4 мм. В пропил вставляют металлические опорные пластины, два ролика и клин. Металлические опоры через ролики передают вертикальную нагрузку клина на образец, преобразуя ее в горизонтальную нагрузку, что приводит к расклиниванию образца.

В ходе всего процесса трещинообразования регистрируются прилагаемая нагрузка и размер образующейся трещины (раскрытие образца, смещение). Метод позволяет рассчитать удельную энергию упругой деформации G_f, предел прочности при растяжении σ_{NT}, хрупкость материала χ. Хрупкость в данном случае — это попытка оценить сопротивление материала к распространению трещины. Чем ниже значение χ, тем более хрупкий образец, поэтому он сильнее склонен к взрывному растрескиванию и образованию одной сквозной трещины.

В таблице приведены результаты расчетов σ_{NT}, G_f и χ, а также пределов прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе σ_F огнеупорных материалов составов I и II.

Из анализа полученных результатов видно, что разрушение изделий разных марок сильно отличается друг от друга:

• В образцах огнеупора состава I наблюдается быстрое разрушение, что характерно для квазихрупкого материала. После достижения предела прочности трещина в таких огнеупорах формируется практически мгновенно, причем некоторые образцы полностью раскалываются на две части.

• В образцах огнеупора состава II наблюдается медленное разрушение с постепенным ростом трещины, что характерно для менее хрупкого материала. Во время воздействия нагрузки в таких огнеупорах, по всей видимости, у основной трещины появляются многочисленные ответвления (сеть микротрещин), компенсирующие часть нагрузки в сформированном поровом пространстве огнеупора.

Таким образом, метод расклинивания позволяет более полно охарактеризовать процесс возникновения трещин и детально изучить механизм разрушения огнеупоров.

Из анализа полученных результатов видно, что разрушение изделий разных марок сильно отличается друг от друга:

• В образцах огнеупора состава I наблюдается быстрое разрушение, что характерно для квазихрупкого материала. После достижения предела прочности трещина в таких огнеупорах формируется практически

Образец	G_f, Н/м	σ_{NT}, Н/мм^2	χ	$\sigma_{сж}$, Н/мм^2 (по ГОСТ 4071.1–2021)	σ_F, Н/мм^2 (по ГОСТ 31040–2002)
Огнеупор состава I					
1	913,4	14,76	61,86	43,2	14,8
2	756,0	12,06	62,66	42,6	12,1
3	769,3	14,10	54,55	43,8	14,6
4	712,2	15,22	46,78	38,5	14,7
5	802,6	15,32	52,40	41,4	15,8
Среднее значение	790,7	14,3	55,7	41,9	14,4
Огнеупор состава II					
1	564,2	6,39	88,3	42,9	5,3
2	356,2	5,06	70,4	47,0	4,9
3	371,9	4,49	82,9	38,0	3,9
4	222,1	5,03	44,1	47,0	5,5
5	347,0	5,92	58,6	46,8	5,1
Среднее значение	373,3	5,4	68,9	44,3	4,7

мгновенно, причем некоторые образцы полностью раскалываются на две части.

• В образцах огнеупора состава II наблюдается медленное разрушение с постепенным ростом трещины, что характерно для менее хрупкого материала. Во время воздействия нагрузки в таких огнеупорах, по всей видимости, у основной трещины появляются многочисленные ответвления (сеть микротрещин), компенсирующие часть нагрузки в сформированном поровом пространстве огнеупора.

Таким образом, метод расклинивания позволяет более полно охарактеризовать процесс возникновения трещин и детально изучить механизм разрушения огнеупоров.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЛАКИРОВАННОГО ПОРОШКА CBN ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

(✉)
E-mail: RudenokLP@virial.ru

© **Л. П. Руденок**[1] (✉), **В. А. Хорев**[1,2]

[1] ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

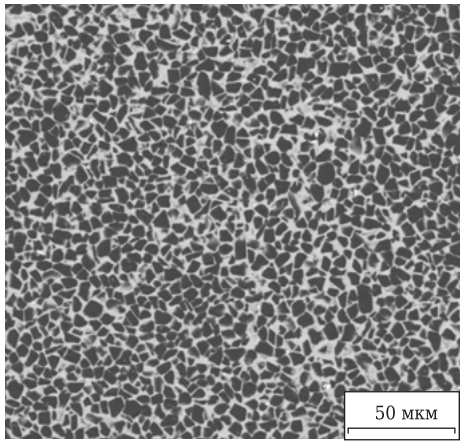
[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

Композиционные материалы на основе кубического нитрида бора со связками на основе тугоплавких соединений титана перспективны при создании термически стабильного высокотвердого режущего инструмента, устойчивого к ударным и коррозионным воздействиям. Присутствие в матрице тугоплавких соединений, обладающих повышенной твердостью и трещиностойкостью, позволяет затормозить процессы рекристаллизации и перерождения кубического нитрида бора в гексагональный, а также уменьшить дробление зерен кубического нитрида бора при сдавливании их связкой.

Один из методов образования связки на основе тугоплавких соединений титана в композите заключается в плакировании порошка *c*BN титаном, последующем формовании и спекании заготовки методом «high pressure high temperature» (HPHT). При плакировании в результате химического газофазного осаждения на поверхности зерен *m*BN образуются сплошные покрытия толщиной 140–370 нм в зависимости от условий проведения процесса.

В результате спекания методом HPHT получен композиционный материал с микроструктурой, характеризующейся равномерным распределением зерен *c*BN (см. рисунок, темное) в боридно-нитридной матрице и высокопрочной тугоплавкой связкой (светлое). Из полученного материала изготавливали пластины формы RNMN 050300 в соответствии с ISO 513 для исследований физико-механических свойств и проведения испытаний на работоспособность. Физико-механические свойства пластин с содержанием *c*BN 60 / 58 мас. % / об. %: плотность 4,1 г/см^3, *HV* (38,1±2,3) ГПа, модуль упругости 640 ГПа; при максимальной нагрузке на индентор образование трещин на пластинах не зафиксировано.

Испытания материала на работоспособность проводили при обработке инструментальной стали марки



ХВГ ГОСТ 5950–2000 твердостью 59–60 *HRC* без использования СОЖ при режиме: скорость 110 м/мин, подача 0,1 мм/об, глубина резания 0,5 мм, время точения 90 с. Критериями работоспособности режущего инструмента являлись износ пластины по задней грани, не превышающий 100 мкм, а также отсутствие сколов по передним и задним поверхностям.

Пластины успешно прошли испытания на работоспособность: полоска износа имеет равномерную толщину; износ по задней грани пластины составил 40 мкм.

* * *

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КЕРАМИЧЕСКИЕ АЛЬГИЦИДНЫЕ КРОВЕЛЬНЫЕ ГРАНУЛЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

(✉)
E-mail: sersok_07@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Соков**[1] (✉), **А. С. Алматов**[2], к. т. н. **Е. А. Рамазанов**[3]

[1] ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

[2] Корпорация «ТехноНиколь», Москва, Россия

[3] Инженерная академия Республики Казахстан, г. Алматы, Республика Казахстан

До недавнего времени в РФ не существовало производства керамизированных кровельных гранул как продукта. Основой получения таких гранул является формирование на минеральном носителе (горной породе) защитно-декоративной оболочки, полученной путем термообработки композиции на основе жидкого силикатного стекла. Такие гранулы должны иметь в своей оболочке химические элементы, препятствующие биообрастанию и разрушению защитного слоя. Для устранения разрушения кровельных гранул требуется выбирать горные породы, не подверженные деструктивным изменениям при температурном режиме технологического цикла и не содержащие реакционных минералов типа карбонатов. Если порода выбрана неправильно, то защитный слой не работает и кровельный материал разрушается.

Установлены критерии выбора горных пород России с определенной минеральной формой фиксации железа. Разработана шкала термогравиметрической активности породы. Технология производства предполагает нанесение двух слоев: внутренний слой содержит биоцид в виде медно-цинковой латуни, керамическая оболочка формируется из раствора каолина, пигментов и натриевого жидкого стекла. После обжига керамизированные гранулы покрываются цветной нерастворимой оболочкой. Растворимость оболочки гранул определяется их поверхностной щелочностью.

Определены минералы, способствующие изменению цвета кровельных гранул в пределах операционных температур. Установлено, что изменение цвета кровельных гранул при эксплуатации происходит из-за выделения на их поверхности оксигидроксидов железа. Выявлено, что не химический состав горной породы является определяющим при оценке ее пригодности в производстве кровельных гранул, а структурная форма минеральной фиксации в ней железа. Порода (носитель) должна полностью задерживать ультрафиолетовое излучение, обладать химической и физической инертностью, которая обеспечивает стойкость при кислых дождях, отсутствие высолов, стойкость к циклам замораживания/размораживания и намокания/высыхания, отсутствие ржавчины.

Поставленные цели достигнуты путем сопоставления данных по химическому и минеральному составам горных пород с данными по изменениям цвета и минерального состава в результате прогрева пород до технологической температуры 550 °С, при которой происходит спекание керамической оболочки в производственном процессе. Таким требованиям удовлетворяет базальт Сангалыкского и Орского месторождений России.

Керамическая оболочка формируется из раствора каолина, пигментов и натриевого жидкого стекла. При нагревании происходит выход ионов натрия из жидкого стекла и алюминия из каолинита, что приводит к новообразованию слюдистой кристаллической фазы. В результате обжига получаются минеральные частицы, покрытые цветной нерастворимой оболочкой. При обжиге в оболочке гранул происходят преобразования: дегидратация красящего раствора и деструкция каолина с выделением ионов алюминия. В результате преобразований керамическая оболочка переходит в нерастворимое состояние. На этот показатель влияет температура обжига. В результате сопоставления поверхностной щелочности и количества растворимых солей установлена оптимальная технологическая температура обжига (550 °С). Дальнейший нагрев приводит к образованию в керамической оболочке свободных растворимых солей.

Рассчитаны частота вращения барабана печи и длительность обжига гранулированной смеси в зависимости от расхода газового топлива форсунки. Длительность продувки и обжига смеси, в свою очередь, определяется распределением поля температур и скоростей двухфазной среды (смесь гранул — нагретая газовая смесь продуктов горения газового топлива и воздуха) для каждого поперечного сечения (вдоль оси) печи и для каждого выбранного момента времени. Ограничениями, определяющими длительность продувки и обжига смеси и соответствующее распределение поля температур среды в печи, являются прочностные характеристики гранул и их цвет.

Рассчитано количество теплоты, необходимое и достаточное для нагрева массы гранул до определенной температуры. Средняя выдержка гранул в печи 17 мин. В это время идут термохимические процессы упорядочения структуры гранул, окислительные и восстановительные реакции и другие эндогенные реакции на поверхности гранулы. Из-за высокой скорости изменения температуры на поверхности гранулы произойдет ее деструкция; возможно и разрушение. Для оценки устойчивости полученных гранул к биопоражению проведено их тестирование. Биоцидные гранулы характеризуются стойкостью к биопоражению, сопоставимой с эталоном, и устойчивы к биообрастанию в течение сравнимого с эталоном срока. Это связано с явлением селективной коррозии медно-цинковых латуней.

Температура в печи в среднем постоянная в каждой точке пространства в течение всего технологического процесса, что соответствует его требованиям. В

зоне загрузки гранул температура по оси печи повышается достаточно медленно, т. е. градиент температур невысок.

Предлагаемый в качестве биоцида латунный порошок представляет собой медно-цинковый сплав с размерами частиц от 5 до 75 мкм; содержание цинка в нем от 15 до 30 мас. %. Общее количество вводимого в композицию биоцида составляет от 4,5 до 60 кг/т основы. Меньшее количество порошка не обеспечивает достаточную защиту керамических гранул от биообрастания, а большее нецелесообразно по экономическим причинам.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ТЕРМОДИНАМИКА САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ МАСС ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТОКОВ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

(✉)
E-mail: sersok_07@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉), к. т. н. **С. Д. Сокова**
ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

Способ получения самоуплотняющихся масс предполагает использование замкнутого объема (с перфорированными стенками или без). Теплота в формовочную массу может передаваться либо контактным путем (кондуктивно) через стенки формы, либо генерироваться непосредственно в смеси за счет воздействия на нее электромагнитными полями токов промышленной или высокой частоты.

Исходя из первого начала термодинамики, теплота, сообщаемая самоуплотняющимся массам, находящимся в замкнутом объеме, расходуется на изменение внутренней энергии, создавая поля (градиенты) температур, давлений и влажности. Система и ее микроскопические части начинают движение; происходят изменения ее кинетической энергии и параметров состояния, характеризующих направленное протекание процесса теплообмена в замкнутой форме. Совершаемая при этом работа направлена на удаление физически связанной влаги через перфорацию формы и дрейфа твердых минеральных частиц с уплотнением межпоровых перегородок.

От традиционных способов тепловой обработки формовочных масс (сушки) процесс самоуплотнения отличается тем, что влага фильтруется в материале в виде жидкой фазы за счет градиента давлений. При этом интенсивность фильтрационного массопереноса на 3–4 порядка выше, чем перенос влагопроводностью. Массоперенос при самоуплотнении осложняется изменением фильтрационных характеристик среды. Применение положений теории фильтрационной консолидации к процессу самоуплотнения позволило получить аналитические зависимости между фильтрационными характеристиками материала и величиной прилагаемого давления.

Механизм влагопереноса при самоуплотнении имеет ряд существенных отличий от традиционных способов. Во-первых, самоуплотнение (как правило) осуществляется при температурах ниже 100 °С и всегда при избыточном давлении, что предопределяет отсутствие фазовых превращений влаги, распределенной в матрице. Во-вторых, в зависимости от уплотняющего компонента, а следовательно, и величины давления, развиваемого в системе, преобладающими потоками влаги являются потоки, определяющиеся градиентами температуры и давления. Поток влаги, связанный с градиентом влажности, либо меньше, либо значительно меньше двух первых и практически всегда направлен в противоположную сторону.

Влияние поля температур проявляется в нескольких направлениях: во-первых, в процессах, связанных непосредственно с теплопереносом и генерированием тепла внутренними источниками, во-вторых, — в формировании поля давлений, в-третьих, — в модификации реологических характеристик матрицы и ее структуры. При электропрогреве масс необходимо учитывать и четвертый фактор, участвующий в формировании гидротеплосилового поля, — электрическое поле, а именно, напряженность его в каждой точке. В изучаемых системах токопроводящей средой является жидкая фаза с растворенными в ней компонентами матрицы. Концентрация и состав токопроводящей фазы изменяются как во времени (уменьшаются в процессе влагоотжатия), так и в пространстве (в разных зонах уплотняемого объема). В качестве меры этого явления можно рассматривать удельное электрическое сопротивление смеси в данном микрообъеме, которое зависит от влажности массы, его химического состава и температуры. В этом случае количество теплоты, выделившееся в данном микрообъеме в единицу времени, можно считать пропорциональным квадрату напряженности электрического поля и обратно пропорциональным удельному электрическому сопротивлению массы.

При расчете параметров процесса использовали понятие квазиизотропной среды, состоящей из элементарных объемов, и метод конечных разностей. Установлена взаимосвязь напряженного состояния в системе (в данном микрообъеме и в данный момент времени), обусловленного фильтрационным массопереносом, с интенсивностью формирования поля давлений (в результате нагрева смеси) и его релаксации.

При самоуплотнении снижение влажности массы происходит не из-за обезвоживания капилляров, а за счет сокращения их размеров и деформации в поле сил давления. Процесс отжатия влаги продолжается до тех пор, пока капиллярная влага не будет полностью удалена из материала и пока капиллярное противодавление не превысит давление уплотнения.

Таким образом может быть удалена вся усадочная влага. По результатам экспериментов по изучению процессов тепло- и массопереноса в условиях самоуплотнения масс установлено следующее:

– основным видом переноса влаги в среде с изменяющимися фильтрационными характеристиками является перенос ее в виде жидкости под действием градиента давления;

– степень уплотнения системы определяется работой против сил капиллярного противодавления и зависит от величины прилагаемого давления, развиваемого при самоуплотнении масс;

– на конечный объем отжимаемой из формовочных масс влаги влияют скорость электропрогрева и водопотребность глинистого теста. При скорости прогрева выше 0,15 °С/мин наблюдается снижение конечного объема отжимаемой влаги из-за защемления ее во внутренних слоях материала;

– скорость влагоотжатия прямо пропорциональна скорости роста давления.

Практическая адаптация изложенных положений предполагает решение комплекса задач, которые могут быть классифицированы по следующим направлениям:

– влияние электрогидротеплосилового воздействия (ЭГТСВ) на системы с разной вещественной структурой матрицы на основе многообразного огнеупорного сырья;

– влияние ЭГТСВ на физические и физико-химические процессы, протекающие в матрице: реологию смесей, химические превращения в них, консолидацию в условиях напряженного состояния и т. п.;

– влияние разных видов уплотняющих компонентов и разных способов подвода теплоты на закономерности формирования ЭГТСВ.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ПРОГНОЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАМКАХ ШЕСТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–FeO–Fe_2O_3$

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

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

(✉) E-mail: chemic@yandex.ru

Одна из основных причин износа огнеупорных материалов шлакового пояса футеровки металлургического агрегата — шлаковая коррозия, которая является результатом физико-химического взаимодействия сталеплавильного шлака с поверхностью огнеупора. Агрессивность шлака по отношению к огнеупору определяется главным образом растворимостью фаз огнеупора в шлаковом расплаве. Если рассматривать шлаковую коррозию периклазоуглеродистой футеровки, то огнеупорная фаза, переходящая из твердого состояния в жидкий расплав, — периклаз. Углеродистая составляющая подвергается окислению кислородом атмосферы и оксидами железа шлака и газифицируется в виде CO и CO_2. Переход оксида магния в шлаковый расплав возможен только до состояния насыщения, когда его концентрация соответствует растворимости (которая определяется химическим составом и температурой шлака). Определение концентрации растворимости огнеупорных оксидов в шлаковых расплавах является важной технологической задачей для ресурсосберегающей эксплуатации огнеупорных материалов в тепловых агрегатах черной металлургии.

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ(ТУ) разработаны математическая модель и программное обеспечение для моделирования субсолидусного равновесного фазового состава сталеплавильных шлаков и систем шлак–огнеупор, концентрации насыщения огнеупорных фаз в шлаковых расплавах в рамках системы $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–FeO–Fe_2O_3$. Правильность предложенного математического подхода подтверждена результатами экспериментального исследования методом рентгенофазового анализа синтетических шлаков составов, типичных для сталеплавильных процессов.

Разработанное решение предназначено для оптимизации шлакового режима плавки, позволяющей замедлить шлаковую коррозию и повысить ресурс футеровки, стабилизировать металлургические шлаки, снизить их экологическую нагрузку, управлять субсолидусным фазовым составом шлаков для применения их в качестве сырья для изготовления строительных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБМУРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗКАХ

(✉)
E-mail: marinarumi@yandex.ru

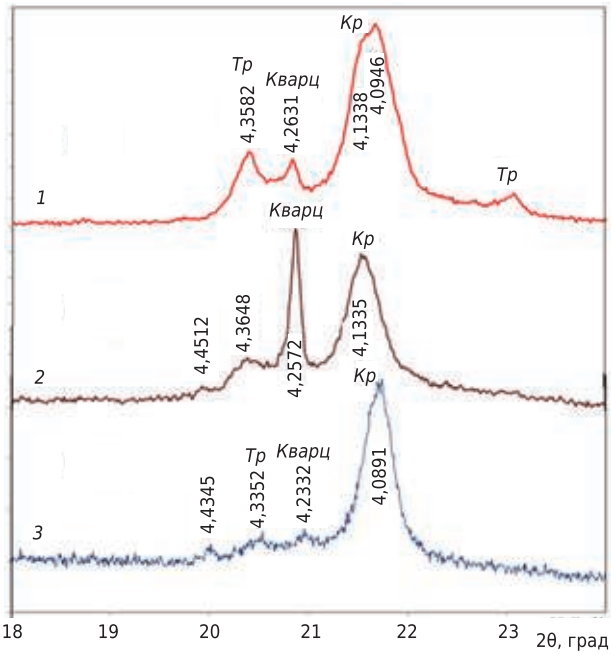
© **Э. М. Уразаева**, к. х. н. **М. Х. Руми** (✉), **Э. П. Мансурова**, **Ш. К. Ирматова**, **М. А. Зуфаров**, к. т. н. **Ш. Р. Нурматов**, к. т. н. **Ш. А. Файзиев**

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

Научные и технические задачи, связанные с получением теплоизоляционных и футеровочных материалов, могут быть решены путем подбора технологических приемов их получения и эффективного использования при этом всех видов ресурсов. Особенностью сырьевой базы Узбекистана, несмотря на многообразие глинистого и непластичного местного сырья, является отсутствие тугоплавких минеральных ресурсов, что требует вовлечения техногенных высокоглиноземистых отходов при создании теплоизоляции с высокой огнеупорностью. В производстве материалов для теплоизоляции и футеровки тепловых агрегатов следует также отметить постоянный рост доли безобжиговых изделий, в том числе жаростойких неформованных огнеупоров, которые спекаются в процессе службы и приобретают заданные свойства в результате химического твердения. Технологический прием введения в огнеупорную массу наполнителей как плотных, так и с собственной высокой пористостью весьма эффективен для регулирования кажущейся плотности и упрощения процессов формования и обжига изделий.

В данной работе проведена серия экспериментов по углубленному исследованию фазовых превращений, протекающих при химико-термическом твердении матрицы материала для обмуровки. Были изготовлены образцы как с плотным наполнителем (лом корундовых изделий марки КСП-85), так и с пористым (перлит, керамзит). В качестве связующего использовали смесь из глинозема, вторичного каолина (содержание Al_2O_3 27–29 мас. %) и ортофосфорной кислоты (75 %-ной). Смеси были сформованы набивкой и подвергнуты нагреву при 1000 °С с длительной выдержкой. Анализировали влияние вида наполнителя, а также количества керамического связующего и ортофосфорной кислоты на структуру и состав фосфатно-керамического связующего.

Результаты рентгенофазового анализа связки показали образование основной кристаллической, стабильной при высоких температурах, фазы $AlPO_4$ кристобалитового типа (*Кр*, 4,09–4,13 Å), а также небольшого количества высокотемпературной фазы $AlPO_4$ тридимитового типа (*Тр*, 4,33–4,36 Å), количество которых на рентгенограммах пропорционально количеству введенной химической связки на основе ортофосфорной кислоты (см. рисунок). Отмечаются также отражения, принадлежащие тетраметафосфату алюминия $Al(PO_3)_3$, и гало, свидетельствующее о существовании аморфной фазы. Характерная микроструктура содержит фрагменты двух типов — округлые симметричные зерна размерами до 10 мкм



Участки дифрактограмм алюмофосфатного связующего для составов на основе перлит-керамзитового (*1*) и корундового наполнителя (*2*, *3*)

(участок *1*) и конгломераты размерами 1–2 мкм (участок *2*).

В химическом соединении $AlPO_4$ массовое отношение алюминий : фосфор составляет 0,87. Для участка *1* оно равно 0,86, для участка *2* 0,97, что с большой вероятностью указывает на присутствие фосфатного связующего с этим отношением. Результаты микрозондового анализа структуры двух участков, содержащих фрагменты двух типов, указывают на присутствие зерен наполнителя, покрытых алюмофосфатной связкой соединения $AlPO_4$ (см. таблицу).

Элемент/оксид	Участок *1*	Участок *2*
Al / Al_2O_3	5,5 / 10,4	8 /15,1
P / P_2O_5	6,4 / 14,7	8,2 / 18,8

В общем виде в составе химико-керамического связующего при нагреве до 1000 °С происходят следующие изменения: затвердевшая алюмофосфатная связка характеризуется метастабильностью; наблюдается присутствие нескольких кристаллических фаз алюмофосфата; на структуру кристобалита $AlPO_4$ влияет состав наполнителя и керамической связки, что является причиной больших подвижек в межплоскостном расстоянии вплоть до присутствия дуплета кристобалитового типа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПОВЫШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ

(✉)
E-mail: o.o.erokhina@gmail.com

© К. т. н. **Р. Ю. Фещенко**, **О. О. Ерохина** (✉), **Н. А. Пирогова**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия

Углеграфитовые изделия нашли широкое применение в металлургии в качестве электродов и огнеупорных материалов. Окисление графита негативно влияет на технологический процесс, а также приводит к увеличению эмиссии парниковых газов, поэтому повышение окислительной стойкости графита является важной задачей.

Для оценки окислительной стойкости электродного графита разработана установка для исследования потерь массы укрупненных образцов при варьируемом расходе воздуха в диапазоне от 700 до 1200 °С. Установлено, что механизм окисления графита является диффузионным, что подтверждается влиянием расхода воздуха на скорость окисления; при этом энергия активация составила 17,36 кДж/моль. Сам процесс может быть описан моделью равномерно сжимающейся сферы, что позволяет прогнозировать скорость окисления изделия при его эксплуатации в технологическом процессе.

В зависимости от температуры эксплуатации графитированного изделия целесообразно использование разных подходов к повышению окислительной стойкости. Так, до 1000 °С оптимальным является формирование фосфатных и/или боратных стеклообразных покрытий на поверхности электрода. Подобный подход был успешно реализован на анодах, используемых в электролизе магния. Использование боратных и фосфатных покрытий в дуговых сталеплавильных печах нецелесообразно из-за их низкой окислительной стойкости в заданных условиях, а также из-за возможности загрязнения расплава. Рядом зарубежных ученых предлагается использование карбидных или совместных оксидных и карбидных покрытий. Однако формирование защитного слоя на основе карбидов является энергозатратным, что влияет на себестоимость конечного изделия.

Коллектив авторов предлагает технологию формирования защитных покрытий, заключающуюся в образовании защитного оксикарбидного покрытия на поверхности электрода путем нанесения на зеленую заготовку оксидов титана, хрома или кремния или их смесей, равномерно диспергированных в предварительно нагретом пеке. Для снижения затрат процесс формирования защитного покрытия может быть реализован в рамках стандартной технологии изготовления электродов, на этапах пропитки и обжига. Оценка окислительной стойкости образцов графита марки UHP, покрытых по предложенной технологии в лабораторном масштабе, позволяет делать вывод о снижении скорости окисления в 2 раза при 1100 °С.

На текущий момент исследуется взаимодействие графитовой подложки и оксидов при температурах выше 1500 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ TiB_2 И ZrB_2 НА СТРУКТУРУ И ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОЙ B_4C-КЕРАМИКИ

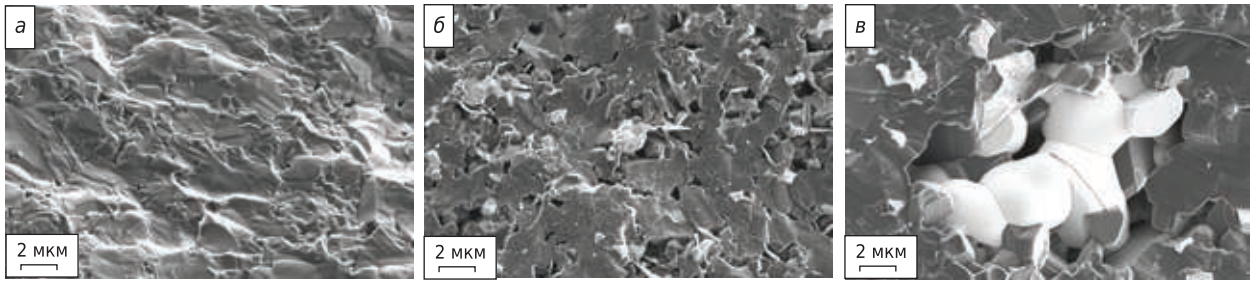
(✉)
E-mail: surlyrockfox@rambler.ru

© **Р. П. Хабиров** (✉), **Т. С. Гудыма**, **Н. Ю. Черкасова**, **А. В. Масс**

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск, Россия

Высокая твердость карбида бора в сочетании с низкой плотностью и химической стойкостью вызывает интерес к керамическим материалам на его основе. Перспективным направлением исследований является разработка подходов к формированию мелкозернистой структуры и снижению пористости B_4C-керамики после спекания, что обеспечивает более высокие механические свойства материала. Формирование мелкозернистой структуры возможно путем контроля температурно-временных параметров спекания, а также введения добавок, препятствующих росту матричных зерен. К таким добавкам относятся соединения TiB_2 и ZrB_2. Известно, что эти диборидов по сравнению с B_4C способствуют получению мелкозернистой композиционной керамики с более низкой пористостью, с высокими показателями трещиностойкости и прочности на изгиб. По последним данным, в композиции $B_4C–TiB_2$ удается достичь предела прочности при изгибе 620 МПа, трещиностойкости 8,7 МПа·м$^{1/2}$. Добавка ZrB_2 позволяет повысить эти показатели до 520 МПа и 7 МПа·м$^{1/2}$ соответственно. Улучшение механических характеристик связано с измельчением зерен и остановкой роста трещин на частицах упрочняющей составляющей.

Следует отметить, что наиболее распространенным способом изготовления композиционной керамики на основе карбида бора является горячее прессование. При этом в качестве исходных компонентов используются дорогостоящие порошки ZrB_2 и TiB_2. В то же время в ряде исследований отмечается, что в процессе синтеза диборидов по карбидоборной реакции в присутствии B_4C и углерода формируются частицы ZrB_2 и TiB_2 размерами менее 100 нм, что может оказать благоприятное влияние на структуру спеченного композита. Малый размер частиц диборидов должен



Поверхность разрушения образцов: *а* — 100 % B_4C; *б* — 10 % TiB_2–90 % B_4C; *в* — 10 % ZrB_2–90 % B_4C

способствовать их равномерному распределению и эффективному сдерживанию роста зерен B_4C в процессе горячего прессования. Таким образом, цель данного исследования — оценка структуры и пористости керамики на основе B_4C с добавками ZrB_2 и TiB_2, полученной горячим прессованием с предварительным синтезом диборидов.

Экспериментальные образцы были получены горячим прессованием композиционных порошков B_4C–TiB_2, B_4C–ZrB_2. Синтез диборидов из исходных реагентов (TiO_2, ZrO_2, C) был проведен в индукционной печи при 1650 °C в защитной среде аргона. В результате карбидоборной реакции полностью сформировались дибориды, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Были изготовлены образцы с добавками 10 об. % диборидов и образец сравнения без добавок.

Наблюдаются значительное снижение плотности и рост пористости в керамике с добавками диборидов по сравнению с карбидом бора без добавок. Для анализа причин получения керамики с неудовлетворительными характеристиками были изучены поверхности разрушения образцов на растровом электронном микроскопе (см. рисунок).

Характер излома поверхности карбида бора без добавок транскристаллитный. Не наблюдается большого количества «вырванных» зерен, что свидетельствует о высоком уровне когезионной прочности. Отсутствует значительная внутри- и межзеренная пористость, что подтверждается результатами гидростатического взвешивания.

На поверхности разрушения керамики с 10 об. % TiB_2 зафиксировано значительное количество «вырванных» зерен, что свидетельствует о низком уровне прочности межзеренных связей. Вблизи частиц диборидов наблюдается смена характера разрушения с транскристаллитного на интеркристаллитный. Вероятно, при движении трещины вблизи зерен TiB_2 механические характеристики которых отличаются от свойств матрицы B_4C, происходит изменение направления ее движения. Это должно сопровождаться уменьшением скорости распространения трещины и положительно сказаться на трещиностойкости керамики. Низкая относительная плотность этого образца связана с большим количеством межзеренных пор в структуре. В образце керамики с добавкой ZrB_2 также наблюдается значительная межзеренная пористость. Кроме того, зафиксированы крупные скопления частиц диборида циркония, что может быть связано с недостаточно тщательным измельчением порошковой смеси на разных этапах изготовления керамики. Аналогичные скопления меньших размеров наблюдались и для TiB_2 в образце с 10 об. % TiB_2.

Таким образом, по результатам работы показано, что сочетание карбидоборного синтеза диборидов ZrB_2, TiB_2 и горячего прессования позволяют получить композиционную керамику на основе B_4C без следов исходных реагентов. Низкая плотность образцов с добавками диборидов связана с большим количеством межзеренных пор в структуре, а также с наличием крупных скоплений второй фазы. Скопление частиц диборидов препятствует уплотнению керамики, так как неэффективно реализуется механизм сдерживания роста зерен в процессе спекания. Следовательно, необходимо проводить подбор оптимальных режимов измельчения порошковых смесей и синтеза, которые позволят получить композиционную керамику с низкой пористостью и улучшенными механическими свойствами.

* * *

Работа выполнена в соответствии с Федеральным заданием Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FSUN-2020-0014 (2019-0931)): «Исследования метастабильных структур, формируемых на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальном внешнем воздействии». Исследования проведены на оборудовании ЦКП Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ (№ 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СПОСОБ СИНТЕЗА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

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

Для обеспечения надежности и долговечности изделий как обычного, так и ответственного назначения требуются материалы, способные длительное время выдерживать жесткие условия эксплуатации. Подобным требованиям потенциально удовлетворяют функциональные металломатричные композиционные материалы, в частности композиционные материалы на основе алюминия и его сплавов. Диспергирование более твердой фазы в пластичной матрице алюминия позволяет разрабатывать материалы для специализированного применения. Так, свойства алюминиевой матрицы, армированной частицами керамики, определяют перспективность использования соответствующих алюмоматричных композиционных материалов в изделиях триботехнического назначения.

Известны способы получения металломатричных композиционных материалов, дисперсно-армированных функциональными частицами. Наиболее часто используемыми являются твердофазный синтез (методы порошковой металлургии и диффузионной сварки) и жидкофазный метод (полностью или частично расплавленная матрица при получении композита). При этом одной из основных проблем при получении композиционных материалов является достижение равномерного распределения армирующей фазы в металлической матрице. Повышение равномерности распределения наполнителя отражается на эксплуатационных характеристиках. Чем равномернее распределены армирующие частицы, тем стабильнее свойства получаемого композиционного материала.

Введение армирующих частиц в расплав путем замешивания является одним из распространенных жидкофазных методов получения композиционных металломатричных материалов. Для равномерного распределения вводимых в расплав частиц используют механическое перемешивание. Непосредственно перед охлаждением расплава перемешивание отключают. В промежуток времени между отключением перемешивания и затвердеванием расплава происходит всплытие частиц либо под действием гравитационных сил происходит их седиментационное осаждение. Всплытие частиц на поверхность расплава или их осаждение происходит в зависимости от соотношения плотностей расплава и частиц, в результате чего в полученном композиционном материале частицы наполнителя могут распределяться неравномерно.

Авторами разработан способ получения алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно-армированных частицами керамики, лишенный отмеченного недостатка метода жидкофазного замешивания дисперсных частиц. При получении алюмоматричных композиционных материалов смешиванием реакционной смеси (из термореагирующих компонентов в виде порошков углерод-, или азот-, или бор-, или кремнийсодержащих соединений и матричного компонента) формование полученной смеси под давлением, помещение сформованных образцов в печь, их нагрев в защитной среде и нагрев сформованных образцов производят в среде алюминиевого расплава. Процесс происходит при температуре, обеспечивающей сохранение жидкофазного состояния алюминиевого расплава после помещения в него сформованных образцов в течение времени, достаточного для плавления порошка алюминия, входящего в состав сформованных образцов.

* * *

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания,тема № 0833-2020-0007.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ ВИДА УГЛЕРОДНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПОДШИПНИКОВ WC–Ni–C

(✉)
E-mail: covs1@yandex.ru

© **В. А. Хорев**[1,2] (✉), **С. Ю. Курочкин**[1], **В. И. Румянцев**[1], **В. Н. Фищев**[2]
[1] ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Одним из основных факторов, влияющих на безотказность и долговечность машин и механизмов, являются характеристики подшипников, работающих в тяжелых условиях, в том числе при воздействии агрессивных сред. При всех плюсах традиционных твердосплавных материалов подшипники на их основе имеют низкую работоспособность при отсутствии или недостаточности смазки. Для преодоления этого недостатка применяют, в частности, добавку в твердый сплав углеродного компонента, который может играть роль твердой смазки в условиях полужидкостного трения. Свойства углеродных материалов изменяются в широких пределах в зависимости от их макро- и микроструктуры, которая обусловливается многими факторами (исходное сырье, технология производства и т. д.). Цель настоящей работы — сравнить влияние вида углеродной до-

бавки на трибологические свойства материала системы WC–Ni–C.

На предприятии «Вириал» были изготовлены образцы из твердого сплава на основе карбида вольфрама с 20 мас. % никеля с добавками углерода (2,0±0,2) и (4,0±0,2) мас. %, а также контрольные образцы без углеродной компоненты. В качестве углеродных добавок использовали графит малозольный (ГМЗ), графит специальный малозольный (ГСМ), терморасширенный графит (ТРГ) и сажевый пигмент Printex V с $S_{уд}$ = 80÷120 м²/г. Трибологические испытания проводили на универсальной машине трения УМТ2168 при линейной скорости 4,5 м/с, в воде. Притирка образцов длилась 10 мин при нагрузке 250 Н, далее производили ступенчатое нагружение по 250 Н каждые 3 мин до разрушения образцов или достижения нагрузки 5500 Н. Пары трения составлялись из колец с канавками, нанесенными для подачи смазки к поверхностям трения и отвода продуктов износа, и без канавок. Всего было испытано по 10 пар каждого состава.

Из результатов трибологических испытаний видно (см. таблицу), что введение углеродной добавки в твердосплавную смесь WC–Ni положительно сказывается на трибологических характеристиках образцов. Наименьшее влияние на свойства оказала добавка сажевого пигмента, к тому же образцы этого состава показали в ходе испытаний наименее стабильный коэффициент трения. Введения графита разного вида увеличило удельную критическую нагрузку при испытании на трение более чем в 2 раза.

Углеродная добавка	Коэффициент трения	Удельная нагрузка на пару трения, МПа
Без добавки	0,01*¹	5,0±1,0
Printex V	(0,01–0,02)*¹	8,5±2,0
ГМЗ	0,01	>13*²
ТРГ	0,01	>13*²
ГСМ	0,01	>13*²

*¹ До наступления разрушения.
*² Разрушения при достижении максимальной нагрузки не произошло.

* * *

Работа выполнена в рамках плановых научно-исследовательских работ ООО «Вириал».

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ MgO–C-ОГНЕУПОРОВ К ЦИКЛИЧЕСКИМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

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

На преждевременный износ швов и вертикальное растрескивание футеровки сталеразливочных ковшей существенно влияют термические напряжения, возникающие при резком нагревании, охлаждении футеровки, особенно в условиях инверсии теплового потока (нагрев–охлаждение–нагрев). Изменение температурного поля в ковше можно разложить на периоды: предварительный нагрев, ожидание перед выпуском металла из сталеплавильного агрегата, выпуск металла в ковш и изменение температуры после разливки в межплавочный период. Во время предварительного нагрева сталеразливочного ковша в его футеровке возникают сжимающие напряжения. Они обусловлены расширением изделий, установленных вплотную друг к другу без компенсационных швов. Температура горячей поверхности рабочего слоя футеровки достигает 900 °С и снижается в направлении к кожуху. Чем выше ТКЛР, тем выше сжимающие напряжения и выше вероятность разрушения горячей поверхности уже при первых наливах расплава металла в ковш. После предварительного нагрева общее время транспортирования ковша на позицию приема стали и ожидания выпуска может составлять более 15 мин. В этот период футеровка находится в контакте с окружающей средой и испытывает структурные напряжения из-за термического удара. Продление периода ожидания приводит к повышению термических напряжений в структуре огнеупоров и к механическому растрескиванию. После выпуска металла из сталеплавильного агрегата сжимающие напряжения в стенах ковша повышаются вследствие быстрого расширения огнеупоров. Чем выше температура расплава металла и короче время заполнения ковша, тем выше градиент температур и возникающие в футеровке напряжения. Во время пребывания жидкого металла в ковше напряжения, возникающие во время выпуска из сталеплавильного агрегата, выравниваются по толщине футеровки, а именно, снижаются на горячей поверхности и повышаются в промежуточных зонах. В период охлаждения после разливки сравнительно быстро наступает момент, после которого температура глубоких слоев рабочего слоя футеровки оказывается выше, чем поверхности изделий. При этом поверхность испытывает растягивающие напряжения, а на боковых гранях огнеупора происходит изгиб. Когда растягивающее напряжение чрезвычайно велико, появляются вертикальные трещины, которые разделяют изделия в вертикальном направлении.

Для повышения срока эксплуатации сталеразливочных ковшей желательно, чтобы возникающие при эксплуатации термические и механические напряжения были минимальны и быстро рассеивались. Такое требование могут обеспечить только огнеупоры с пониженным и контролируемым ТКЛР при циклических температурных колебаниях в диапазоне 900–1500 °С.

Известно, что при увеличении в периклазоуглеродистых огнеупорах доли углеродной составляющей их термостойкость повышается за счет повышения тепло-

проводности и уменьшения термического расширения.

Специалистами Группы Магнезит проведено комплексное исследование углеродсодержащих огнеупоров с содержанием углеродной составляющей от 2 до 20 %, в том числе при циклических температурных колебаниях в диапазоне 900–1500 °С. Установлено, что независимо от количества введенного в массу графита в процессе испытания при циклических температурных нагружениях в диапазоне 900–1500 °С относительное удлинение образцов снижается, а после завершения испытания периклазоуглеродистые огнеупоры деформируются. Так, при содержании графита 10 % общая деформация образца после трех циклов испытания составила –0,46 % (см. таблицу, вариант О). Для минимизации этого показателя в состав шихты вводили специальные добавки A, B, C и D. Изделия с добавкой A, хотя и обнаружили минимальное расширение при 1500 °С, при последующих температурных нагружениях значительно и закономерно увеличились в размерах. По сравнению с исходным состоянием размеры образца после завершения эксперимента увеличились на 0,18 %. Изделия с добавкой B обнаружили значительное расширение при 1500 °С и незначительный рост при повторных нагревах. Общая деформация образца после завершения эксперимента составила +0,20 %. Добавка C повлияла на способность к релаксации напряжений только после 2-го цикла; при этом величина деформации составила –0,15 % (см. таблицу). Максимальной способностью к релаксации напряжений в горячем состоянии характеризовались изделия с добавкой D; после завершения эксперимента этот образец не деформировался.

Показатель	Вариант				
	О	A	B	C	D
Относительное удлинение при 1500 °С, %:	1,52	1,44	1,89	1,65	1,64
цикл 1-й	1,47	1,87	1,90	1,70	1,64
цикл 2-й	1,43	1,89	1,91	1,73	1,64
цикл 3-й	1,41	1,92	1,92	1,74	1,64
Общая деформация после завершения эксперимента, %	–0,46	+0,18	+0,20	–0,15	0,00

В настоящее время проводятся опытно-промышленные испытания периклазоуглеродистых изделий с добавкой D в сталеразливочных ковшах одного из металлургических предприятий. В процессе эксплуатации отмечены равномерной износ огнеупоров, отсутствие сколов и вертикальных трещин в футеровке, а также высокая степень устойчивости огнеупоров и швов кладки к размыванию.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРЫ ГРУППЫ МАГНЕЗИТ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ — ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С ФРАГМЕНТИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

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

С точки зрения эксплуатационной надежности механическая прочность периклазошпинелидных огнеупоров относится к наиболее важным показателям. При повышении температуры прочность огнеупоров меняется. Это связано со сложными изменениями в их микроструктуре, обусловленными обратимыми процессами вторичного минералообразования шпинелидов и твердых растворов, сопровождающимися изменениями удельного объема фаз. При разогреве до 600 °С отмечается увеличение прочности структуры, в диапазоне 600–800 °С при развитии процессов вторичного шпинелеобразования и разрыхления структуры прочность снижается. При дальнейшем нагревании до 1300 °С прочность структуры вновь возрастает из-за увеличения количества контактов высокоогнеупорных фаз с формированием жесткого каркаса. Выше 1300 °С прочность стремительно уменьшается вследствие образования в изделиях расплава. При циклических колебаниях температуры в режиме нагрев–охлаждение в микроструктуре огнеупоров возникают разрушающие внутренние напряжения, которые могут быть обусловлены как объемными изменениями идентичных фаз в зонах градиента температур, так и неравномерными изменениями объема сопредельных фаз из-за различия их ТКЛР. При разогреве изделий с высокой скоростью подъема температуры наружные слои испытывают сжатие, а внутренние — растяжение. При величине растягивающих напряжений, превышающих предел прочности, внутри изделий возникают трещины, приводящие к сколам. При охлаждении растягивающие напряжения возникают на поверхности изделий с образованием наружных трещин, не приводящих, как правило, к сколам.

Следовательно, снизить вероятность образования сколов можно путем увеличения термопрочности структуры, а также создания фрагментированной микроструктуры, препятствующей зарождению трещин. Анализ ряда факторов и моделирование процесса методом конечных элементов показали, что при воздействии на плотную футеровку из шлифованных изделий знакопеременных температур (когда температура рабочей поверхности варьируется от 1650–1700 °С во время обработки металла до 800–900 °С в межплавочный период) возникают увеличенные термомеханические нагрузки, провоцирующие локальное пластическое разрушение. Одним из нескольких способов минимизации тепловых напряжений в футеровке в течение первого цикла эксплуатации является равномерный подогрев футеровки до более высоких температур, сокращение времени между

подогревом футеровки и первой плавкой, уменьшение межплавочных периодов, а также применение огнеупоров с пониженной теплопроводностью и ТКЛР. Кроме того, огнеупоры должны характеризоваться повышенной прочностью при сжатии и изгибе в диапазоне до 300–400 °С и пониженной долей проницаемых для расплава шлака пор.

Периклазошпинелидные огнеупоры марки ХПП-1 Группы Магнезит с 2008 г. отлично зарекомендовали себя при службе в футеровке патрубков и камер циркуляционных вакууматоров. По эксплуатационной стойкости изделия не уступают огнеупорам ведущих зарубежных производителей. Технология пропитки изделий растворами солей магния и алюминия позволяет существенно улучшить прочностные свойства и минимизировать тем самым растрескивание изделий на стадии разогрева. Кроме того, снижение доли проницаемых пор препятствует проникновению шлака вглубь микроструктуры и взаимодействию шлаковых фаз с матрицей огнеупора с образованием жидких алюминатов кальция или твердых типа шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$ и двухкальциевого силиката $2CaO{\cdot}SiO_2$.

Для еще большего повышения эксплуатационной надежности патрубков установок вакуумирования стали специалистами Группы Магнезит разработаны огнеупоры нового поколения — периклазошпинелидные изделия марки ХПП-4 с фрагментированной структурой, устойчивой к зарождению и распространению трещин. Новые огнеупоры характеризуются пониженной теплопроводностью — 2,59 Вт/(м·К) при 1000 °С, низким ТКЛР, пониженной открытой пористостью и высокой прочностью при сжатии. Огнеупоры прошли стадию промышленных испытаний. Результаты микроскопических исследований образцов после службы показали, что характер их износа существенно изменился. Установлено, что за время испытания в холодной зоне сформировалась весьма плотная структура с хорошей керамической связью компонентов шихты, а мощность зоны пропитки силикатами не превышает 50 мм. Связь между компонентами в этой зоне осуществляется преимущественно посредством вторичных силикатов. Поры в основном тупиковые, реже закрытые, общая пористость в этой зоне 10–12 %. Трещины в холодной зоне и в зоне пропитки силикатами отсутствуют. Мощность рабочей зоны, в которой наблюдается полное перерождение структуры огнеупора, крайне невелика и составляет от 1 до 15 мм; при этом она характеризуется интенсивным насыщением вторичными компонентами шлакового расплава по поровому пространству. Микроструктура рабочей зоне плотная, общей пористостью 5–7 %, микротрещиноватая. Трещины множественные, извилистые и не заполнены вторичными компонентами шлака. Это позволяет предположить, что они образовались в результате термических напряжений при охлаждении футеровки в межэксплуатационный период. Таким образом, исследование подтвердило, что огнеупоры нового поколения в процессе эксплуатации изнашиваются не как обычно — скалыванием, а шелушением при охлаждении.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

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

Для повышения срока эксплуатации сталеразливочных ковшей требуются огнеупоры с высокой эрозионной стойкостью и ТКЛР при циклических температурных колебаниях. Важными критериями эксплуатационной стойкости огнеупоров являются также низкая механическая прочность при высоких температурах, обусловливающая более податливую структуру, и пониженная теплопроводность, минимизирующая потери тепла и падение температуры в ковше в период межплавочных простоев. Для футеровки сталеразливочных ковшей обычно применяют периклазоуглеродистые огнеупоры. Важнейшей составляющей, обеспечивающей эрозионную стойкость огнеупоров, является их углеродная составляющая. Обычно она представлена твердым носителем углерода — чешуйчатым графитом и коксующейся связкой. Графит практически не смачивается жидким металлом и благодаря этому обеспечивает огнеупорам эрозионную стойкость. Но поскольку графит относится к материалам с высокой теплопроводностью, то он увеличивает теплопроводность футеровки. Увеличение количества вводимого в шихту графита повышает термостойкость изделий, но способствует снижению температуры расплавленного металла и потерь тепла через футеровку. В качестве коксующейся связки обычно используют фенольные смолы — продукт синтетической поликонденсации фенола и формальдегида. При пиролизе фенольные смолы находятся в твердом состоянии и образуют коксовую структуру с высокой твердостью и низкой способностью к поглощению напряжений в процессе службы — так называемый стекловидный углерод. А так как доля фенольной смолы в составе углеродной составляющей довольно велика и может достигать 40 %, то ее влияние на физико-механические свойства огнеупоров после коксования (в частности, на линейное расширение при циклических температурных нагружениях) является определяющим.

Специалисты Группы Магнезит исследовали свойства углеродной составляющей огнеупоров при одинаковом количественном соотношении графит:фенольная смола. В состав жидкой фенольной смолы были введены добавки А и Б, влияющие на ее

кислотное число. Опыт показал, что после коксования при 1000 °С и дальнейшего дилатометрического измерения при скорости нагрева 10 °С/мин до 1500 °С в среде аргона образцы существенно различались по относительному удлинению. Относительное удлинение образцов на смоле в исходном состоянии было максимальным, добавки А и Б позволили снизить удлинение от исходного состояния на 15 и 20 % соответственно. Испытания при циклических температурных нагружениях в диапазоне 900–1500 °С обнаружили еще один эффект от введения добавок в смолу. Если с каждым циклом размеры образцов на смоле в исходном состоянии закономерно увеличивались и амплитуда изменения размеров образцов при охлаждении от 1500 до 900 °С также постепенно возрастала и составляла от –1,00 до –1,03 %, то амплитуда относительного удлинения образцов на смоле с добавкой А оставалась неизменной, а образцов с добавкой Б закономерно снижалась. Амплитуда изменения размеров образцов с добавками А и Б при охлаждении до 900 °С оставалась на стабильно-постоянном уровне и составляла –0,92 %. Было обнаружено также влияние модифицирования смолы на другие физико-технические свойства изделий после коксования при 1000 °С. Таким образом, меняя вещественный состав углеродной составляющей, можно получить огнеупоры с заданными свойствами для применения в конкретных условиях эксплуатации.

Испытания в службе опытно-промышленной партии периклазоуглеродистых изделий, изготовленных с применением жидкой фенольной смолы, модифицированной добавкой А, показали, что эти огнеупоры более предпочтительны по сравнению с серийными для использования в стенах сталеразливочных ковшей из-за их более высокой термостойкости и, соответственно, малой склонности к растрескиванию.

СЕРГЕЙ ОДЕГОВ: «У Группы Магнезит большое будущее»

Саткинская производственная площадка Группы Магнезит проходит эпоху глобальной технологической модернизации. В полную мощность заработали современные производственные комплексы. Ведется строительство нового горизонта шахты, разрабатываются новые месторождения, развиваются эффективные и экологичные технологии производства.

О результатах столь масштабных перемен, о новых стратегических задачах, которые ставят перед собой магнезитовцы, а также о том, какие уникальные проекты будут реализованы в Сатке при поддержке компании, — в интервью генерального директора Группы Магнезит Сергея Одегова.

? *Сергей Юрьевич, происходящие перемены, без преувеличения, стали началом новой жизни «Магнезита». Стратегия компании, которая сегодня реализуется, была разработана до 2025 г. Какие итоги ее реализации можно подвести уже сегодня?*

– Разработанная в 2010 г. стратегия Группы Магнезит — стратегия внутреннего качественного роста. Мы отказались от приобретения новых производственных мощностей, создания совместных производств и все усилия направили по нескольким основным направлениям развития. Одно из наиболее важных — сырьевая безопасность. И с этой задачей мы успешно справились: компания обеспечена сырьем на долгосрочную перспективу. На Саткинской производственной площадке (СПП) мы продолжаем развитие шахты Магнезитовая и начали разработку месторождения Ельничное. На Нижне-Приангарской производственной площадке в Раздолинске готовится к вводу в эксплуатацию новое месторождение Тальское, разработку которого планируем начать в 2023 г.

На сегодняшний день мы обеспечены высококачественным сырьем минимум лет на сто, это по самым скромным оценкам. На самом деле можно делать более длительные прогнозы — только в Красноярском крае мы поставили на баланс более 100 млн т магнезита, а суммарные запасы сырья превышают 234 млн т. Это позволит нам с уверенностью смотреть в будущее и работать над развитием производственных мощностей.

? *На этом поприще тоже есть успехи?*

– Да, и они связаны со вторым направлением стратегии — с модернизацией и глобальным обновлением мощностей для создания уникального, единственного в России производства магнезиальных материалов премиальной серии «Русский Магнезит». В результате основные преобразования на СПП сосредоточены в четырех новейших комплексах.

Мы построили новые линии по производству изделий ПШПЦ для цементной промышленности мощностью 40 тыс. т в год (комплекс изделий «Импульс») и по производству периклазоуглеродистых (ПУ) изделий для металлургов мощностью 120 тыс. т в год (комплекс безобжиговых изделий «Прогресс»). Сатка никогда столько не произво-

Сергей Юрьевич Одегов

Комплекс обожженных изделий «Импульс»

Комплекс безобжиговых изделий «Прогресс»

дила. Например, максимальный объем производства ПУ-изделий (36 тыс. т) увеличен почти в 4 раза.

В 2021 г. пущена в эксплуатацию вторая многоподовая печь (МПП-2) комплекса «Рекорд», суммарная мощность комплекса по производству плотноспеченных материалов удвоилась и составляет 200 тыс. т в год. Комплекс плавленых порошков «Авангард» вышел на полную проектную мощность (введены в эксплуатацию все пять печей), и его производительность достигла 50 тыс. т в год.

Теперь мы имеем полный цикл производства продуктовой серии «Русский Магнезит» с содержанием MgO до 98,5 %.

Комплекс плотноспеченных порошков «Рекорд»

Комплекс плавленых порошков «Авангард»

Автоматизированная линия сортировки

? В чем преимущества новых комплексов?

– Эти производственные мощности, без преувеличения, новое слово в развитии Группы Магнезит, да и огнеупорной промышленности в целом. Например, в комплексе «Авангард» в полной мере воплотились инновационные технологии: автоматизированные дозирование и загрузка сырья, вращение печных ванн для его равномерного расплава; система охлаждения выплавляемых блоков, которая обеспечивает контролируемый рост кристаллов периклаза; новейшая высокоэффективная оптическая сепарация, которая сказалась на результатах сортировки: выход чистого периклаза с каждого блока увеличился на 15 %.

Не только «Авангард», но и все новые комплексы полностью автоматизированы, оснащены самыми современными агрегатами, в необходимых случаях «машинным зрением» для контроля внешних и внутренних дефектов каждого изделия. Не буду вдаваться в технические подробности, лишь только замечу, что мы не просто в разы уменьшили количество брака на всех этапах производства, но и практически искоренили причины его возникновения.

Немаловажно для нас и то, что построенные комплексы не только соответствуют всем действующим экологическим стандартам, но и превосходят их. Системы высокой экологической безопасности не только улавливают пыль, но и возвращают ее в производство, обеспечивают эффективный расход сырья и оборотный цикл использования воды и тепла. Каждый наш инвестиционный проект «прошит» зелеными технологиями — не менее 20 % средств идет на экологическую безопасность производства.

Сегодня специалисты компании разрабатывают новые виды продукции с использованием не востребованных материалов (переработанный брак, периклазовая корка, хвосты обогащения, рециклинг огнеупоров и т. д.), а также продуктов, которые долгое время копились на складах некондиционного сырья. Ведется поиск новых технологий для переработки шламов, а также разработки огнеупорных материалов, которые будут снижать экологическую нагрузку на окружающую среду у потребителя как при эксплуатации, так и после — при утилизации.

? *«Русский Магнезит» сравнительно недавно стал флагманской серией компании. Каковы отклики потребителей, интерес к новому продукту со стороны российских и зарубежных партнеров?*

– Отклик однозначный: этот продукт на рынке в большом дефиците. Мы работаем со 100 %-ной загруженностью по заказам, и даже с небольшим превышением, но и этого не хватает, чтобы полностью обеспечить рынок. Сказались проблемы китайских производителей, которые всегда были главными поставщиками огнеупоров для металлургов как в России, так и в мире. Промышленность Китая испытывает дефицит электроэнергии, качественного сырья и трудовых ресурсов.

Флагманская серия компании — это основа нашего будущего. За названием «Русский Магнезит» стоит высокое качество отечественной продукции, которое прежде всего обеспечено новыми подходами к производству: инновационными технологиями в совокупности с современнейшим оборудованием и высоким уровнем автоматизации процессов. Это позволяет нам быть лучшим производителем огнеупоров и в России, и в мире.

Мы создали зону комфорта для наших металлургов, которые теперь знают: есть российский производитель, который может поставить продукт высокого качества в любой момент. Помимо традиционных отечественного и западноевропейского рынков мы сегодня уже осуществляем поставки в Японию, Северную и Южную Америку. И поскольку потребность в нашей продукции превышает предложение, мы не остановимся на достигнутом и будем наращивать мощности. У Сатки и Магнезита большое будущее!

? *Тогда позвольте продолжить тему ключевых точек развития. Большой этап уже пройден, что дальше?*

– На сегодняшний день создана модель развития компании до 2030 г. Следующий этап технического перевооружения пройдет на СПП уже в 2022–2025 гг., а через 8 лет мы полностью откажемся от неэкономичных, неэкологичных производств и морально устаревших технологий. При этом мы сохраним основной принцип работы — максимальное использование собственного сырья, чтобы исключить зависимость от волатильности цен на мировых рынках и гарантировать стабильность работы нашего огнеупорного производства.

? *Можно привести несколько примеров из будущего? Какие проекты планируются к реализации?*

– В комплексе «Импульс» планируем строительство еще двух линий с туннельными печами, аналогичными той, что уже работает на новой технологической линии производства изделий ПШПЦ. В настоящее время освобождается территория под строительство, сделан заказ производителю оборудования.

Мощности комплекса «Прогресс» по производству ПУ-изделий мы тоже увеличим еще на 60 тыс. т в год за счет создания новой технологической линии и доведем суммарную годовую производительность углеродсодержащих огнеупоров на СПП до 180 тыс. т в год. Для этого будет установлена еще одна термопечь, которая, в отличие от печей, введенных в эксплуатацию в 2020–2021 гг., будет иметь особенность: в ней можно будет термообрабатывать как смоло-, так и carbores-связанные углеродсодержащие изделия. Планируется, что в состав этой линии войдет установка для пропитки ПУ-изделий. Благодаря этим новшествам мы сможем предложить нашим партнерам еще более качественные огнеупоры для особо сложных условий службы (например, в особых зонах конвертеров с донной продувкой, hot spot-зоны электропечей). А камера для пропитки изделий в будущем будет

Термопечь комплекса «Импульс»

Линия производства ПУ-изделий комплекса «Прогресс»

использоваться и в технологической линии производства плит для шиберных затворов нового поколения (типа «книжка»): углеродсодержащих системы корунд–циркон–муллит, а также обожженных магнезиального состава, которые традиционно выпускаются на СПП.

Продолжится и модернизация мощностей по производству спеченной магнезии. В частности, мы запланировали строительство принципиально новой вращающейся печи. По сравнению с действующими в настоящее время вращающимися печами длиной 90 м новый агрегат будет почти в 2 раза производительнее при одновременном снижении расхода сырья не менее чем на 20 %. Его экологические характеристики также на высоте: выброс пыли ниже в 4 раза, удельный расход природного газа — на 30 %, а снижение «углеродного следа» не менее чем 40 %.

? Новое производство – это новые рабочие места. Как ведется поиск кадров? Это работа с внутренними ресурсами, отбор самых классных работников, развитие у персонала новых компетенций или поиск новых специалистов?

– Человеческий капитал и его развитие — это главное. Для нас в равной степени очень ценны опытные работники с большим стажем работы, богатейшими профессиональными знаниями и молодежь, которая проявляет высокую активность и желание работать в Группе Магнезит. Мы делаем все, чтобы наша команда соответствовала современным требованиям, нам нужны высококлассные специалисты с хорошим образованием, владеющие IT, — ведь у нас оцифрованы и автоматизированы почти все процессы — от документооборота до отгрузки готовой продукции.

Наглядный пример — комплекс «Авангард». Его операторская напоминает кабину космического корабля. Каждая печь комплекса буквально усеяна датчиками и камерами; операторы удаленно управляют процессами и по мониторам следят за работой оборудования.

Операторская комплекса «Авангард» напоминает кабину космического корабля

Обучение и развитие персонала идет постоянно. Успешно реализуются программы получения дополнительных профессий, подготовки резерва кадров; ведется работа с выпускниками вузов и колледжей. Получить новые знания и компетенции можно в Центре обучения и развития персонала, по программам образовательной практики, стажировки. При необходимости мы готовы обучать своих сотрудников в лучших вузах России и зарубежья.

? Группа Магнезит всегда была и остается в числе компаний, которые меняют мир к лучшему. Магнезит и авангард. Магнезит и культура. Магнезит и качество жизни. К счастью, этот список можно продолжать. Как удалось добиться того, чтобы эти связи стали прочными? И как достичь того, чтобы эти ассоциации продолжали возникать у будущих поколений?

– Рецепт прост — мы закладываем будущее сегодня. Все, чего мы достигли и планируем достичь, становится реальностью благодаря людям. Благодаря каждому, кто работает в нашей команде, кто гордится тем, что он — магнезитовец, кто любит и развивает свой родной город.

Безусловно, производство — краеугольный камень для нашего города. Успешно развивается «Магнезит» — развивается Сатка. Поскольку у нас есть возможность, мы вкладываем средства в улучшение жизни людей, в развитие культуры, образования, городской среды. Примеров достаточно: масштабная программа «Миллион деревьев» по озеленению промплощадки и городских территорий, программы «Крепкая семья» и «Шахматный всеобуч», общественное креативное пространство «Арт-Сатка», фестивали SatkaStreetArtFest и «Моя Сатка». Еще больше таких примеров будет в наших новых проектах. Одна из новых идей — она находится в стадии проектирования — преобразование пространства между Степным и Березовским карьерами. Эта огромная территория занимает 27 гектаров. Мы планируем перевести ее из статуса промышленной в общественную и построить небольшой гольф-клуб с игровым полем на 9 лунок и тренировочным полем. Это пространство не просто станет спортивной площадкой, но и послужит для создания рекреаций, проведения культурных и творческих мероприятий. Мы продолжим развитие территорий, которые выводятся из промышленного оборота и постепенно становятся центрами социокультурной жизни.

Постоянное движение вперед — основа нашего мировоззрения. И радует, что сегодня на

этом пути мы получаем гораздо больше отдачи, чем в самом начале. На каждый воплощенный проект идет обратная связь, люди проявляют все больше интереса к происходящему и помогают в реализации наших идей. Вместе мы постепенно развиваем городские пространства и наполняем их новым смыслом. Вместе создаем новое будущее.

ЦИФРЫ И ФАКТЫ

- 3,4 мрд руб. — объем инвестиций в проекты глобальной программы технологической модернизации в период с 2015 г.
- до 98,5 % — содержание оксида магния в продуктах серии «Русский Магнезит»
- 100 %-ная экологическая безопасность производства обеспечена на всех новых комплексах компании: вода и отходящие газы проходят очистку, вся пыль, корка и осыпь собираются и возвращаются в производство
- не менее 20 % средств от реализации каждого инвестиционного проекта идет на решение вопросов экологической безопасности
- 2,5 мрд руб. — экологические инвестиции Группы Магнезит в рамках соглашения с правительством Челябинской области по улучшению экологической обстановки в Сатке и программы «Миллион деревьев» за последние три года
- 200 млн. руб. — Группа Магнезит направила на благоустройство города, повышение качества жизни населения и проекты в области культуры в 2021 г. ■

Интервьюер:
Анна Филиппова, руководитель
группы Управления внешних коммуникаций,
ООО «Группа «Магнезит»,
г. Сатка Челябинской обл.,
8-35161-9-48-99, 8-982-28-808-14
fanka-press@mail.ru, afilippova@magnezit.com
Фото пресс-службы Группы Магнезит

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

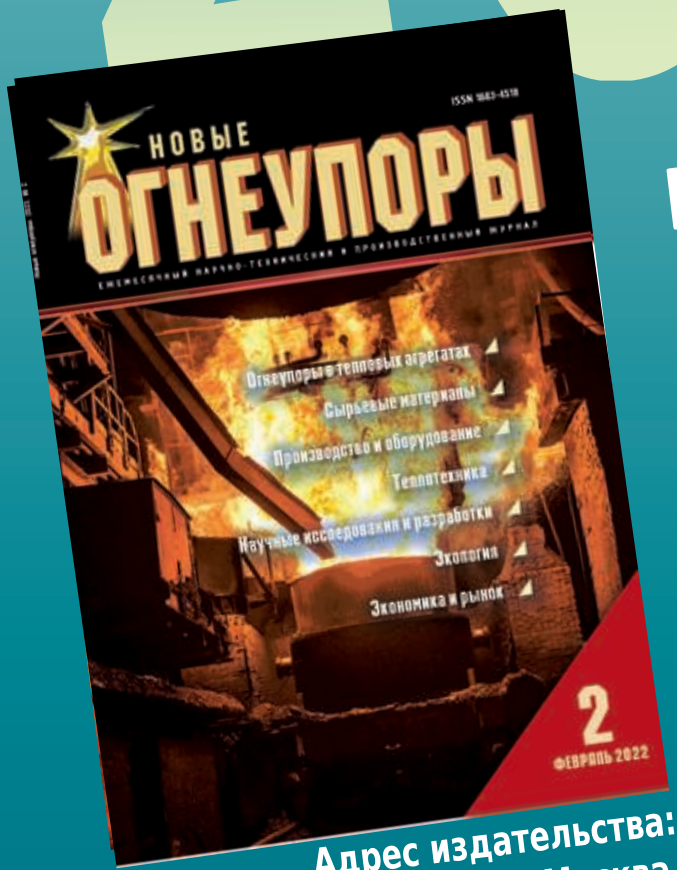
CERAMICS IN EUROPE 2022
Kraków 10th–14th July 2022

ICC9 · XVII ECerS CONFERENCE 2022 · ELECTRO CERAMICS XVIII CONFERENCE

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

Для получения дополнительной информации
посетите веб-сайт конференции:
www.ceramicsineurope2022.org

2022



ПОЛУЧИТЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ ИНФОРМАЦИЮ!

Подписаться на журнал можно в издательстве (с любого месяца)

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

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

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

Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**[1], к. т. н. **К. Г. Земляной**[1] (✉),
к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**[1], **К. В. Миронов**[2], **А. А. Форшев**[2],
Ф. П. Николаев[2], **Д. В. Сушников**[2]

[1] *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия*

[2] *АО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия*

УДК 666.76:669.162.212].017:620.186.1

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКОГО ГОРНА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ № 6 ЕВРАЗ НТМК ПОСЛЕ СЛУЖБЫ. Часть 1. Минеральный состав огнеупоров

Приведены результаты комплексного исследования химического и вещественного составов, а также макроструктуры образцов огнеупоров после службы в горне доменной печи с полезным объемом 2200 м^3 в течение 14 лет. Комплексным методом определено содержание углерода в исследуемых образцах. Установлено образование цинксодержащих фаз как на месте оксидных огнеупоров керамического стакана, так и в углеродистой футеровке фурменной зоны и горна. Износ огнеупоров в горне имеет сложный, преимущественно термохимический механизм и малую скорость из-за формирования гарнисажа, содержащего тугоплавкие соединения.

Ключевые слова: *доменная печь (ДП), керамический горн, углеродистая футеровка, износоустойчивость, цинкит, ганит, виллемит.*

В настоящее время в связи с интенсификацией высокотемпературных процессов продолжительность кампании современных доменных печей (ДП) в значительной степени определяется износоустойчивостью горна и лещади [1–5]. Известно также, что большую часть кампании ДП работает не на исходной футеровке, а на сформированном на ее рабочей поверхности огнеупорном гарнисаже. Вещественный состав и свойства гарнисажа были объектом изучения зарубежных и отечественных авторов [1–10]. Большинство публикаций посвящено исследованию гарнисажа ДП, выплавляющих чугун с использованием традиционного железорудного сырья с относительно малым содержанием титана [2–7]. При этом физико-химический механизм износа самой футеровки горна изучен недостаточно.

Настоящая статья содержит первые результаты комплексного материаловедческого исследования огнеупоров нового поколения для футеровки горна, фурменной зоны и керамического стакана после 14 лет эксплуатации в ДП № 6 с большим полезным объемом; некоторые аспекты системного изучения гарнисажа, сформированного в этой ДП в той же кампании, опубликованы ранее [1].

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ДП № 6 ЕВРАЗ НТМК с полезным объемом 2200 м^3 (диаметр горна 9700 мм, 2 чугунные летки, 22 воздушные фурмы) была задута после реконструкции в 2004 г. и выдута для последующего ремонта в 2018 г. За этот период было выплавлено 27950 тыс. т передельного ванадийсодержащего чугуна. Средний химический состав чугуна, мас. %: Fe 94,1, Ti 0,14, V 0,496, Mn 0,38, C 4,6, Si 0,08, S 0,024, P 0,05.

После выдувки печи и ее охлаждения воздухом и водой футеровку и гарнисаж обрушали при помощи машины для ломки футеровки с гидромолотом и удаляли из печи. При этом отбирали пробы из горна, фурменной зоны и заплечиков. Всего на исследование было представлено 4 образца футеровки горна: от основной углеродистой футеровки и керамического стакана. Точки отбора проб образцов футеровки по высоте ДП № 6 показаны на рис. 1.

Образцы *О1* и *О3*, представленные перерожденными футеровочными углеродистыми блоками, отобраны с отметок +9550 и +9500 мм соответственно, расположенных выше шлаковых и чугунных леток. Образец *О4*, отобранный в районе чугунной летки № 2 (горизонт +9300 мм),

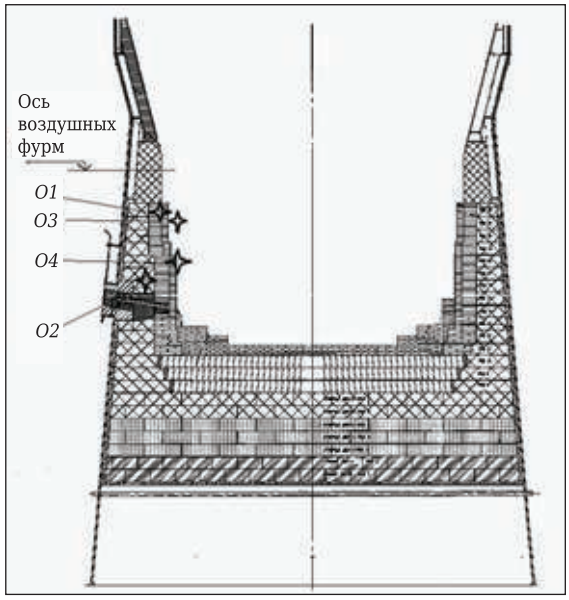


Рис. 1. Схема отбора проб огнеупоров *О1*, *О2*, *О3*, *О4* по высоте горна ДП № 6 ЕВРАЗ НТМК

Таблица 1. **Химический состав и свойства алюмокарбидкремниевых изделий керамического стакана**

Показатель	Изделия MTZST-1	Блоки MTZST-ZH
Содержание, мас. %:		
Al_2O_3	≥75,0	≥70,0
SiO_2	≤14,0	≤21,0
SiC	9,0	8,0
Fe_2O_3	≤1,0	≤1,0
Кажущаяся плотность, г/см^3	≥3,0	≥3,0
Предел прочности, МПа:		
при сжатии	≥100	≥80
при изгибе	≥18	≥16
Открытая пористость, %	≤16	≤16
Огнеупорность, °С	≥1790	≥1790
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	≥1700	≥1680
Теплопроводность, Вт/(м·К)	5,0	5,0
ТКЛР, %	0 ÷ +0,5	0 ÷ +0,5
Термостойкость, теплосмены	≥30	–

является частью слоистого углеродистого блока. Образец *О2* представляет собой измененный графитированный огнеупор, отобранный с отметки +9100 мм.

Керамический стакан горна был изготовлен из плотных алюмокарбидкремниевых изделий марки MTZST-1 и блоков марки MTZST-ZH производства Mayerton (КНР), углеродистая футеровка горна — из углеродистых блоков отечественного производства (Челябинский электродный завод). Химический состав и физические свойства импортных огнеупоров до службы приведены в табл. 1, а их минеральный состав — в табл. 2.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследуемых материалов определяли на рентгенофлюоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K_α-излучение, мощность трубки 50 Вт, диапазон напряжения 4–50 кВ с шагом 1 кВ, диапазон тока 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si (Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Изменения фазового состава и массы при нагревании и температуру плавления определяли термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2 по методике DIN 51004:1994. Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Погрешность метода при определении температуры плавления ±3 %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–60,00 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku — Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных

Таблица 2. **Минеральный состав алюмокарбидкремниевых изделий керамического стакана**

Минерал	Температура плавления, °С	Минеральный состав, мас. %*[1]			
		изделия MTZST-1		блоки MTZST-ZH	
		а	*б*	*а*	*б*
Корунд	2050	40,3	36–40	16,5	15–18
Муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	1910	49,7	46–50	74,5	68–72
Стекло $R_2O{\cdot}RO{\cdot}nSiO_2$*[2]	–	–	3–5	–	5–7
Карбид кремния α-SiC	2830*[3]	9,0	8–10	8,0	68
Магнезит Fe_3O_4	1580	1,0	0,6–1,0	1,0	0,3–0,7
Примеси (Si, SiO_2 и др.)	–	–	0,2	–	Не опр.

*[1] *а* — расчетный равновесный состав; *б* — фактический минеральный (фазовый).
*[2] R_2O — K_2O, Na_2O; RO — CaO + MgO.
*[3] Указана температура сублимации, °С.

Miniflex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав исследуемых проб огнеупоров после службы приведен в табл. 3. Видны широкие пределы содержания главных компонентов (веществ), представленных весьма сложной многокомпонентной системой Fe–C–FeO–Fe_2O_3–CaO–MgO–Al_2O_3–TiO_2–ZnO–V_2O_5–SiO_2. Содержание отдельных элементов определено инструментально. Следует отметить большое количество примесных элементов, попадающих в ДП с железорудным сырьем, коксом, флюсами (табл. 4).

Сравнение данных, приведенных в табл. 3 и 4, показывает весьма высокую концентрацию цинка в образцах *О1–О3* (23,2–82,2 мас. %), незначительное содержание шлаковых оксидов (CaO и MgO <1,0 мас. %) и снижение количества Al_2O_3 в футеровке в процессе службы в несколько раз (в образце *О1* почти на порядок). Образец *О4* отличается от других преимущественно кремнеземистым составом; в нем содержится 81,7 мас. % SiO_2. Во всех образцах установлено относительно малое содержание Fe, что указывает на отсутствие миграции железа из расплавов в огнеупор.

Таблица 3. **Химический состав реакционных зон огнеупоров (после прокаливания на воздухе при 1000 °С)**

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в образце (см. рис. 1)			
	О1	*О2*	*О3*	*О4*
Fe	0,446	5,32	0,667	4,14
Si	11,11	3,36	30,68	76,74
Ti	0,666	0,237	1,99	1,25
Zn	65,15	82,23	23,15	0,833
Ca	0,236	0,587	0,858	1,22
Mn	0,0215	0,0603	0,0495	0,0493
K + Na	0,114	0,424	0,813	2,47
V	–	0,077	0,045	0,241
Al	19,37	5,21	40,22	9,98
S	0,54	–	–	0,907
Co	–	0,052	0,0204	0,035
Cu	–	–	–	0,166
Pb	1,13	0,599	0,162	0,0115
Cr	–	–	–	0,0734
Ba	0,00336	–	0,066	–
РЗЭ (Y, Ce)	0,11	0,1226	0,3428	0,1662
Mo + W	0,89	1,57	0,46	0,0137
Ni	–	–	–	0,0311
Zr	0,114	–	0,377	0,307
Cl + I + Br	–	–	–	1,3198
Bi	0,0626	0,139	–	–
P	–	–	0,201	–
$C_{своб}$	–	–	–	43
SiC	–	–	–	42
SiO_2	15,81	3,52	35,76	7,76
Al_2O_3	27,29	8,17	47,34	3,43
FeO	0,439	5,89	0,48	0,88
CaO	0,257	0,668	0,638	0,604
MgO	–	0,58	–	–
ZnO	53,56	77,52	12,89	0,306
Сумма	99,79	97,54	99,36	99,14
Остальные микропримеси	0,21	2,46	0,64	0,86

Таблица 4. **Химический состав шихтовых материалов доменной плавки**

Материал	Содержание, мас. %														Основность
	Fe	FeO	Fe_2O_3	V_2O_5	MgO	S	Zn	TiO_2	Mn	CaO	SiO_2	P	Al_2O_3	Cr	
Агломерат Качканарского ГОКа	54,1	9,4	66,9	0,527	2,57	0,017	0,012	2,51	0,17	11,0	4,7	0,006	2,58	0,057	2,33
Окатыши Качканарского ГОКа	61,1	3,2	83,9	0,588	2,53	0,004	0,013	2,75	0,17	1,2	3,8	0,006	2,53	0,52	0,31
Железофлюс Высокогорского ГОКа	51,9	10,4	62,6	0,659	3,35	0,043	0,088	1,79	0,45	12,8	5,5	0,036	2,58	0,111	2,32
Доменный присад стальной габаритный*[1]	60,2	18,4	–	0,772	5,51	0,066	0,035	0,84	1,83	11,7	7,3	0,153	2,24	0,23	1,59
Металлический продукт РМ УПОШ*[2]	72,5	12,3	–	0,385	2,91	0,148	–	2,10	0,61	8,0	6,7	0,055	2,83	–	1,19
Металлодобавка РМ УПОШ	88,8	1,6	–	0,66	0,84	0,046	–	0,25	0,33	2,5	2,2	0,05	0,87	–	1,14
Металлоотсев УПВШ*[2] (смесь)	83,0	–	–	6,204	0,40	–	–	2,25	2,60	0,5	3,3	0,011	–	–	0,16
Металлопродукт сухой МВ (Сухой Лог)	88,3	–	–	4,10	0,23	–	–	1,39	1,73	0,3	2,1	0,013	–	–	0,15
Зола кокса производства ЕВРАЗ НТМК	–	–	20,2	–	1,1	–	–	–	–	5,1	48,1	0,30	20,4	–	0,10
Шлак ДП № 6 [12]	–	1,10	–	0,24	12,0	–	–	9,99	0,4	32,9	28,4	–	15,7	–	–
Чугун ДП № 6 [12]	–	–	–	V 0,423	–	0,023	–	Ti 0,16	0,24	–	Si 0,11	–	–	–	1,14

*[1] Содержит дополнительно 0,1 мас. % Na_2O, 0,08 мас. % K_2O и 0,003 мас. % Pb.
*[2] УПОШ — участок подготовки отвальных шлаков; УПВШ — участок подготовки ванадийсодержащих шлаков.

Макрохарактеристика образцов

Образцы, отобранные для комплексного исследования, показаны на рис. 2. Тщательный осмотр образцов *О1* и *О3* показал присутствие на их поверхности и в плоскости разреза тонкодисперсного углерода (возможно, сажистого), который не смывается даже струей воды. Объемное насыщение углеродом в процессе службы обусловило переход светло-серой исходной окраски образцов в черную. В образцах *О2* и *О4* углерод представлен двумя разновидностями: тонкодисперсным (сажистым) и мелкокристаллическим (графитом).

В разрезах образцов *О1* и *О3* имеются тонкие (до 1,0–1,5 мм) трещины, полностью заполненные тугоплавким светло-серым веществом — цинкитом ZnO ($T_{пл}$ = 1975 °С). Текстура этих образцов в основном однородная, без видимых границ между зернами заполнителя (фракции > 1 мм) и матрицы (фракции < 0,1 мм).

Образцы не обладают магнитной восприимчивостью, не содержат макровкраплений чугуна, что свидетельствует об отсутствии заметной капиллярной инфильтрации металлического расплава в объем огнеупора. Вследствие дополнительного спекания и насыщения реагентами печного пространства открытая пористость образцов снизилась от 16 до 6,1 %, а их кажущаяся плотность возросла до 3,95 г/см^3. Очевидно, увеличение плотности связано с присутствием цинкита, имеющего кажущуюся плотность 5,7 г/см^3.

Визуальный осмотр показал также полное отсутствие макрозональности во всех исследуемых образцах. Образцы *О1* и *О3* имеют высокую механическую прочность. Углеродистые блоки также не имеют макрозональности, но обладают слоистой текстурой с разной плотностью слоев толщиной от нескольких миллиметров до 15 см и более. Слои плотно и прочно спечены в монолит и различаются макропористостью и цветом.

Определение содержания углерода в образцах

Известно, что углерод в огнеупорах до и после службы может присутствовать в связанном виде (карбиды, оксикарбиды, карбонаты) и в элементарной форме (С) с разной степенью упорядоченности кристаллической структуры: от практически рентгеноаморфной сажи до явно кристаллического графита. При этом кокс по развитию атомной структуры (ближнего порядка) занимает промежуточное положение. Главным диагностическим параметром твердого углерода с разным развитием кристаллической структуры является температура начала его окисления на воздухе, возрастающая с развитием ее совершенности [14].

Среди традиционных методов изучения углеродистого минерального вещества (химический, рентгенофазовый, петрографический, инфракрасной спектроскопии и др.) наиболее эффективным является термогравиметрический (или дифференциальной калориметрии — ДСК), основанный на синхронной фиксации скорости изменения температуры и массы пробы при нагревании в заданной среде. На рис. 3 показаны кривые потери массы (*ТГ*) и тепловых эффектов (*ДСК*) четырех исследуемых проб при нагревании на воздухе со скоростью 10 °С/мин в интервале 20–1500 °С.

Потери массы в образце *О1* начинаются от 400 °С и происходят в два этапа: в интервале 400–1000 °С с максимумом теплового эффекта при 669 °С, связанным с окислением углерода

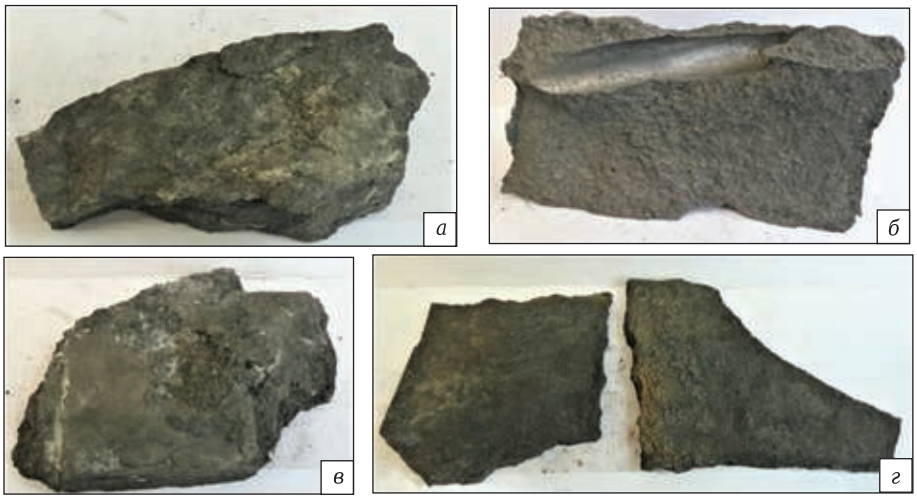


Рис. 2. Образцы огнеупоров, отобранных из горна ДП № 6: *а* — образец *О1*, часть футеровочного блока с отметки +9500 мм; *б* — образец *О2*, часть графитированного блока 1-го ряда; *в* — образец *О3*, перерожденная часть углеродистого блока с отметки +9500 мм; *г* — образец *О4*, слоистые части углеродистого блока с отметки +9300 мм, район чугунной летки № 2

(потери массы 3,65 %) и, возможно, цинка, и небольшим экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С, связанным с разложением стеклофазы и кристаллизацией муллита (возможно, обогащенного цинком) при 1389 °С (потери массы 1,09 %). Количество свободного углерода в образце 3,65 %.

Тепловые эффекты в образце *О2* начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумом при 652 °С, связанным с окислением углерода и, возможно, цинка, и небольшим экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С вследствие дивитрификации стеклофазы и кристаллизации муллита — экзотермический эффект при 1379 °С. Широкий эффект окисления углерода обусловлен присутствием в образце оксидной и/или металлической фазы, которая при горении углерода образует на его поверхности оксидную пленку, замедляющую процесс окисления. Количество свободного углерода в образце 93,0 %.

Тепловые эффекты в образце *О3* начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумами при 602 и 669 °С, отражающими последовательные процессы окисления цинка, углерода, кокса и графита. Начиная от 1100 °С появляется еще один экзотермический эффект, сопровождающийся увеличением массы на 1,47 % и выраженным экзотермическим эффектом в интервале 1300–1500 °С, обусловленным окислением карбидных (Fe_3C, SiC) фаз. Количество свободного углерода в образце 5,26 %.

Тепловые эффекты в образце *О4* начинаются от 200 °С и сопровождаются широким экзотермическим тепловым эффектом с максимумами в интервале 433–718 °С, связанными с окислением сажистого углерода, кокса и графита, и небольшим эндотермическим эффектом при 1446 °С, обусловленным плавлением аморфной фазы. Количество свободного углерода в образце 24,69 %.

Температура начала плавления всех образцов в защитной атмосфере выше 1600 °С.

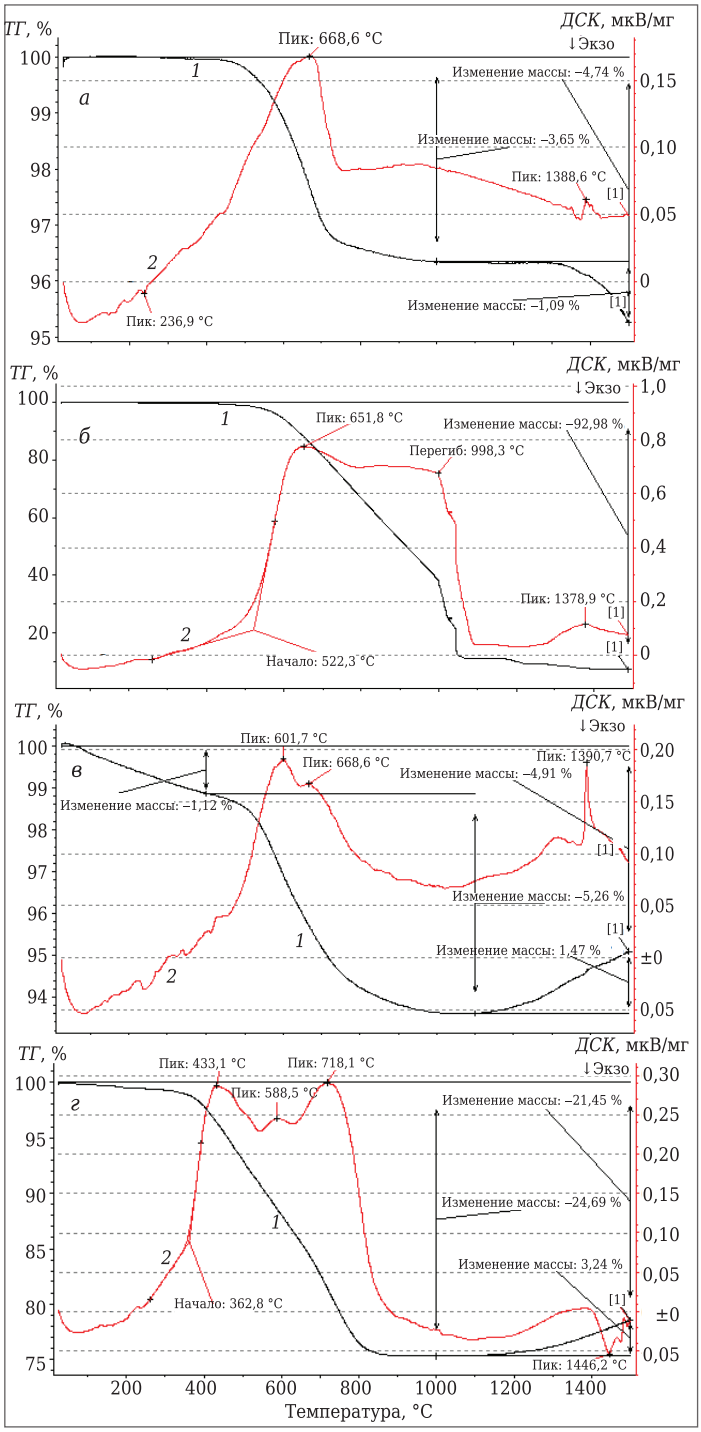


Рис. 3. Термограммы образцов огнеупоров в атмосфере воздуха: *1* — кривая потери массы (*ТГ*); *2* — кривая тепловых эффектов (*ДСК*); *а–г* — образцы *О1*, *О2*, *О3*, *О4* соответственно

Количественный РФА образцов

Результаты РФА шести исследуемых проб приведены в табл. 5. Для анализа образцов *О2* и *О4* было использовано по две разновидности слоев (*О2-а*, *О2-б*, *О4-а*, *О4-б*), различающихся по микроструктуре. Из табл. 5 видно, что образцы *О1* и *О3* по фазовому составу аналогичны огнеупорным высокоглиноземистым изделиям, представленным муллитом и корундом, содержащими в виде изоморфной примеси оксид железа. Образцы *О2* и *О4* резко отличаются от образцов *О1* и *О3*, преимущественно углеродистым составом, представленным фазами системы Si–C: графи-

Таблица 5. **Фазовый состав исследуемых образцов (по данным РФА)**

Фаза	Содержание фазы, мас. %, в образце					
	О1	*О2**1		*О3*	*О4**1	
		а	*б*		*а*	*б*
Цинкит ZnO	36	–	26	–	–	–
Ганит $ZnAl_2O_4$	7	–	–	–	–	–
Виллемит Zn_2SiO_4	11	3	1,6	3	–	–
Железистый муллит $3(Al,Fe)_2O_3{\cdot}2(Si)O_3$	22	–	–	63	–	–
Железистый корунд $(Al, Fe)_2O_3$	24	–	–	–	–	–
Железистый цинкит (Zn, Fe)O	–	49	–	29	–	–
Железистый ганит $Zn(Al_{1,4}Fe_{0,6})O_4$	–	48	–	–	–	–
Герцинит цинкат $(Zn_{0,4}Fe_{0,52}Al_{0,08})(Fe_{0,09}Al_{1,91}O_4)$	–	–	–	2	–	–
Графит	–	–	69	–	43	13
Карбид кремния*2	–	–	–	–	50	53
Когенит Fe_3C*3	–	–	4	–	1	–
Браунмиллерит $Ca_2Fe_{0,95}Al_{0,95}Mg_{0,05}Si_{0,05}O_5$	–	–	–	–	3	–
Пироп $(Mg_{0,92}Fe_{0,05}Ca_{0,03})_3Al_2(SiO_4)_3$	–	–	–	–	3	–
Кварц	–	–	–	–	–	34

*1 *а* — расчетный равновесный состав; *б* — фактический минеральный (фазовый).
*2 Синоним — цементит (металловедение).
*3 В геологии высокотемпературная модификация (гексагональной сингонии) называется муассанит.

том и карбидом кремния. Образец *О4* содержит около одной трети кварца в сером слое блока. Результаты РФА показали также, что оксидные соединения цинка, представленные цинкитом ZnO, ганитом $ZnAl_2O_4$ и цинковым герцинитом $(Fe,Zn)Al_2O_4$, содержатся в виде твердого раствора FeO и Fe_2O_3.

Количественный петрографический анализ образцов

Главным недостатком РФА является невозможность получения информации о содержании в исследуемых образцах рентгеноаморфных фаз, в частности стеклофазы и углерода в виде сажи, кокса, стеклоуглерода. Этот недостаток устраняется совместным использованием с РФА наиболее эффективных методов термографии — массового содержания всех форм углерода, включая тонкодисперсную сажу, и петрографии (все формы углерода, кроме сажи).

В табл. 6 приведен фактический минеральный состав исследуемых образцов после службы в ДП на основании результатов РФА, термогравиметрии, общего и локального химических анализов и минералографии (по данным оптической микроскопии в отраженном свете). Сравнение результатов количественного определения минерального состава РФА (см. табл. 5) и микроскопии (см. табл. 6) позволяет получить более полную информацию о реальном фазовом составе исследуемых образцов, включая содержание и взаимное расположение аморфных фаз.

По минеральному составу выделены две группы исходных огнеупоров: корунд-муллитокарбидкремниевая (образцы *О1* и *О3*), относящаяся к системе Al_2O_3–SiO_2–SiC, и углеродсодержащая (безобжиговые образцы *О2* и *О4*), описываемые системой Al_2O_3–SiO_2–SiC–C. Во всех образцах диагностирован вторичный рентгеноаморфный углерод (сажа) в количестве 3–5 мас. %. Главными вторичными минералами, образовавшимися в результате привноса веществ из рабочего пространства ДП и их химического взаимодействия с фазами исходных огнеупоров, являются четыре соединения цинка: металлический цинк, оксид цинка, силикат

Таблица 6. **Минеральный (фазовый) состав исследуемых образцов**

Фаза	$T_{пл}$, °C	Содержание фазы, мас. %, в образце			
		О1	*О2*	*О3*	*О4*
Корунд нормальный $(Al, Ti)_2O_3$	2050	25,0	–	46,2	18,4
Муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	1910	4,3	–	12,6	–
Карбид кремния	>2600*1	12,8	–	18,8	33,6
Цинкит ZnO	1975	35,4	2,0	6,2	–
Углерод (кокс + графит)	>3500*1	4,8	63,1	3,7	32,9
Ганит $ZnAl_2O_4$	1950	7,0	1,3	3,3	–
Виллемит Zn_2SiO_4	1512	9,3	1,6	4,1	–
Стекло (лешательерит)*2	–	1,4	–	1,3	–
Цинк металлический	420	–	24,1	3,8	–
Цементит (когхенит) Fe_3C	1600	–	8,0	–	–
Кварц	1723	–	–	–	15,1

*1 Указана температура сублимации, °C.
*2 Основа — SiO_2 (из SiC).

цинка — виллемит Zn_2SiO_4 и цинковая шпинель — ганит $ZnAl_2O_4$. Суммарное содержание цинксодержащих фаз в образце *О1* превышает 50 мас. %.

Библиографический список

1. ***Perepelitsyn, V. A.*** Mineralogy and microstructure of skull versions in AO EVRAZ NTMK blast furnace No. 6 / *V. A. Perepelitsyn, K. G. Zemlyanoi, K. V. Mironov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 364–373.

Перепелицын, В. А. Минералогия и микроструктура разновидностей гарнисажа в доменной печи № 6 АО ЕВРАЗ НТМК / *В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной, К. В. Миронов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 11–20.

2. ***Горох, А. В.*** Петрографический анализ процессов в металлургии / *А. В. Горох, Л. Н. Русаков.* — М. : Металлургия, 1973. — 288 с.

3. ***Bergsma, D.*** Fundamentals of titanum-rich scaffold formation in the blast furnace heath / *D. Bergsma, R. J. Fruehan* // Ironmaking Conference Proceedings. — 2001. — P. 297–312.

4. ***Коверзин, А. М.*** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 1) / *А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко* [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 8. — С. 17–29.

5. ***Коверзин, А. М.*** Исследование гарнисажа и футеровки в горне доменной печи № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (Сообщение 2) / *А. М. Каверзин, В. Г. Щипицын, А. В. Ващенко* [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2018. — № 9. — С. 9–24.

6. ***Курунов, И. Ф.*** Исследование состава и структуры гарнисажа горна ДП № 6 НЛМК (Сообщение 1) / *И. Ф. Курунов, А. С. Близнюков, В. Н. Титов* [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 2. — С. 166–181.

7. ***Шепетовский, И. Э.*** Исследование состава гарнисажа в горне доменной печи Косогорского металлургического завода, выплавляющей ферромарганец с использованием шунгита (Сообщение 1) / *И. Э. Шепетовский, А. Г. Шалыгин, М. Р. Садрадинов* [и др.] // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 2019. — Т. 75, № 4. — С. 432–447.

8. ***Перепелицын, В. А.*** Некоторые процессы образования гарнисажа в шахте доменной печи / *В. А. Перепелицын, А. С. Фрейденберг, И. Н. Сорокин* // Огнеупоры. — 1976. — № 2. — С. 39–42.

9. ***Филиппов, В. В.*** Исследование условий формирования гренали при плавке титаномагнетитов Качканарского ГОКа / *В. В. Филиппов, В. С. Рудин, А. Ю. Чернавин* [и др.] // Сталь. — 2000. — № 5. — С. 15–18.

10. ***Гостенин, В. А.*** Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / *В. А. Гостенин, С. К. Сибагатуллин, А. Л. Мавров* [и др.] // Сталь. — 2007. — № 2. — С. 29, 30.

11. ***Hubbard, C. R.*** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / *C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith* // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 23.03.22
© В. А. Перепелицын, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, К. В. Миронов, А. А. Форшев, Ф. П. Николаев, Д. В. Сушников, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

О. В. Яковлева, д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 622.361.2:66.046.44].001.5

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА ШАМОТА ИЗ КАОЛИНА КЫШТЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Исследовано влияние скорости обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на свойства шамота. Спецификой каолина Кыштымского месторождения является петрографическое разнообразие исходных пород, что отрицательно сказывается на его качестве как огнеупорного сырья. Изучены пластические свойства каолина, позволяющие формовать брикет без дополнительного использования связующих, включая воду. Исследования скорости, конечной температуры обжига и длительности выдержки при конечной температуре показали, что скорость подъема температуры в процессе обжига шамота несущественно влияют на качество получаемого шамота. В то же время повышение конечной температуры обжига и выдержки существенно влияет на качество и фазовый состав шамота, закономерно снижая его водопоглощение, увеличивая выход муллита и уменьшая количество непереродившегося свободного SiO_2. Установлено, что максимальная температура обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на шамот составляет 1350–1400 °С, скорость подъема температуры 35–45 °С/мин.

Ключевые слова: *каолин, пластичность, скорость обжига, шамот, муллит, плотность, водопоглощение.*

В настоящее время в связи с интенсификацией технологических процессов в металлургии и химической промышленности возрастают требования к повышению качества огнеупорных материалов, в том числе и рядовых алюмосиликатных. Одно из основных направлений повышения качества огнеупорных материалов — использование более чистых исходных материалов [1–5]. Использование для производства высокочистых каолинов вместо огнеупорных глин позволяет решать эту проблему, но требует модернизации технологий производства шамота. Настоящая работа посвящена оптимизации процесса обжига каолина Кыштымского месторождения для производства алюмосиликатного шамота для разных применений. Обжиг природного алюмосиликатного сырья для получения огнеупорного заполнителя должен обеспечивать получение плотноспеченной керамической структуры с максимальным содержанием муллита и минимальным количеством стеклофазы.

Традиционно шамот получают во вращающихся печах длиной 40–60 м при максимальной температуре обжига 1350–1450 °С [1]. Критериями качества шамотного заполнителя по ГОСТ 23037–99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия» являются химический состав, огнеупорность и водопоглощение. Остается открытым вопрос о возможности и целесообразности скоростного обжига алюмосиликатного сырья на шамот для снижения его себестоимости.

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав определяли атомно-эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV (PerkinElmer, США) в области длин волн 150–800 нм. Минеральный состав сырья и синтезированной керамики определяли комплексным исследованием с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фазовый состав материала при нагревании определяли термогравиметрическим методом с помощью дифференциального сканирующего дериватографа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau, GmbH) с использованием пакета Proteus Analysis 5,2 в интервале 20–1300 °С.

РФА проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α-излучение, λ = = 1,541862 Å, интервал съемки 3–90 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku – Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных Miniflex guidance и пакетом обработки

данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [6].

Гранулометрический состав тонкоизмельченных порошков определяли седиментационным анализом на лазерном дифракционном анализаторе частиц SLAD 2201 (Shimadzu Corp.) по ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Размеры частиц по дифракции лазерного излучения» и по ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний». Число пластичности глинистого сырья определяли по ГОСТ 21216–2014, истинную плотность материалов — пикнометрическим методом по ГОСТ Р 56300–2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности», удельную поверхность — по ГОСТ 21043–87 (СТ СЭВ 5499–86) «Руды железные и концентраты. Метод определения внешней удельной поверхности» на приборе ПСХ-11М, водопоглощение — по ГОСТ 18847–2020 «Огнеупоры неформованные зернистые. Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости», линейную усадку — по ГОСТ 5402.1–2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве».

Исследовали влияние скорости обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на свойства брикета. Каолин — осадочная горная порода, образующаяся в природе при эрозии изверженных горных пород [7]. Спецификой каолина Кыштымского месторождения является петрографическое разнообразие исходных пород, которое сказывается на качестве каолинов, представленных продуктами их выветривания. В пределах одной залежи отмечается непрерывное чередование высококачественных светлоокрашенных каолинов, возникших за счет каолинизации маложелезистых существенно полевошпатовых пород (лейкократовых гнейсов, аплитов, пегматитов) с низкокачественными каолинами по биотито-амфиболовым, биотитовым гнейсам и амфиболитам, характеризующимся относительно высоким содержанием красящих оксидов.

Наряду с каолинитами, глинистая фракция которых почти полностью представлена каолинитом, встречаются разности с повышенным содержанием слюд (до 40 %). Такое разнообразие в вещественном составе кыштымских каолинов отрицательно сказывается на качестве сырья.

По минеральному составу кыштымский каолин-сырец представляет собой сильно песчанистую гидрослюдисто-каолинитовую массу светло-желтого цвета, состоящую в основном из каолинита, кварца, мусковита и гидроксидов железа. В ничтожном количестве в каолине присутствуют тремолит, биотит, хлорит, гранат, карбонаты, турмалин, корунд и рутил. Кварц встречается как в виде кусков гальки (3–5 см), так и в виде мелких зерен размерами от 2–3 мм до 10–15 мкм. Химический состав каолина приведен в табл. 1. Видно, что каолин характеризуется повышенным содержанием красящих оксидов. Результаты РФА каолина приведены в табл. 2. Основными фазами в каолине являются каолинит, мусковит, кварц.

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии показаны на рис. 1. На кривой *ДСК* наблюдается эндотермический эффект при 513 °С, соответствующий разложению каолинита с удалением химически связанной воды и образованием метакаолинита [8, 9]; $\Delta m_{прк}$ при этом составляют 8,5 %. Второй экзотермический эффект наблюдается при 995 °С и связан с кристаллизацией муллита.

По результатам дифференциально-термического и химического анализов, а также по

Таблица 2. **Фазовый состав кыштымского каолина**

Формула каолина	Фаза	Содержание фазы, мас. %
$Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$	Каолин	82,8
$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Мусковит	16,8
SiO_2	α-Кварц	0,417

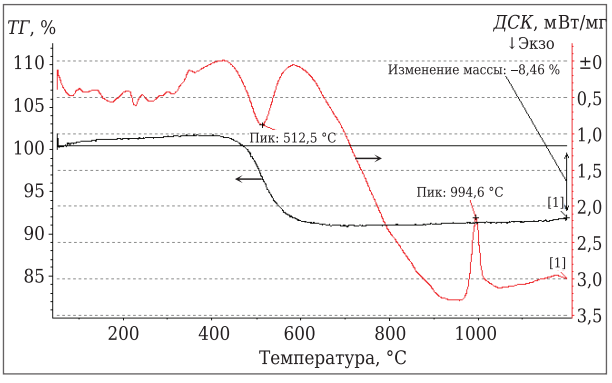


Рис. 1. Результаты *ДСК* каолина Кыштымского месторождения

Таблица 1. **Химический состав обогащенного кыштымского каолина**

Каолин	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	$\Delta m_{прк}$
На сухое вещество	49,6	36,8	0,62	1,17	0,18	0,12	0,07	0,61	13,5
На прокаленное вещество	56,3	42,5	0,71	1,35	0,20	0,18	0,10	0,71	–

данным РФА, фазовый состав каолина Кыштымского месторождения включает 77–82 % каолинита, 11–14 % мусковита и 8–12 % кварца. Дисперсный состав каолина представлен частицами размерами менее 1 мкм 6 %, менее 2 мкм 15 %, менее 5 мкм 35 %, менее 10 мкм 50 %. Максимальный размер частиц 112 мкм, минимальный 0,297 мкм.

Удельная поверхность частиц каолина в состоянии поставки составляет 16035 см^2/г при истинной плотности 2,65 г/см^3. Среднемассовый размер частиц 1,5 мкм. Число пластичности кыштымского каолина составляет 9,1; в соответствии с ГОСТ 9169–75 каолин относится к умереннопластичному сырью. Относительная влажность каолина, соответствующая верхнему пределу пластичности (граница текучести), составляет 37,5 %, нижнему пределу текучести (граница раскатывания) — 28,0 %.

Влияние скорости обжига на свойства шамота исследовали на брикетах высотой и диаметром 25 мм, полученных полусухим прессованием при давлении 250 кг/см^2 из воздушно-сухого обогащенного каолина влажностью 16 % без дополнительного измельчения. Обжиг проводили при максимальной температуре $T_{обж}$ 1350, 1400 и 1450 °С со скоростью подъема температуры V_T 25, 35 и 45 °С/ч и выдержкой при конечной температуре обжига $\tau_{кон}$ 5, 10, 15 и 20 мин. Результаты приведены в табл. 3 и показаны на рис. 2, 3.

Из табл. 3 и рис. 2, 3 видно:

– скорость подъема температуры в процессе обжига шамота несущественно влияет на свойства получаемого шамота: его физико-керамические показатели при всех режимах обжига остаются в узком интервале (см. табл. 3);

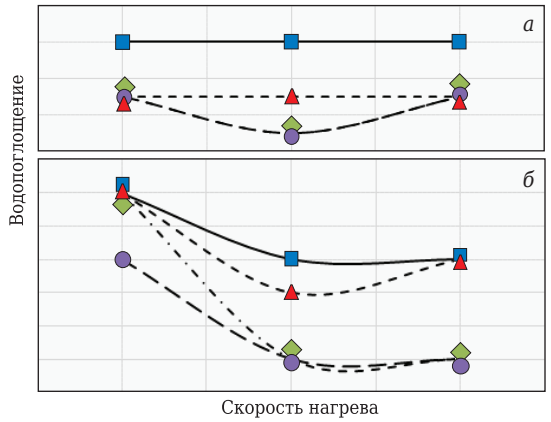


Рис. 2. Влияние скорости нагрева шамота на его водопоглощение при $T_{обж}$ 1350 (*а*) и 1400 °С (*б*) и $\tau_{кон}$ 5 (■), 10 (▲), 15 (◆) и 20 мин (●)

Таблица 3. **Результаты определения свойств шамота*[1]**

$T_{обж}$, °С	$\tau_{кон}$, мин	V_T, °С/мин	Пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Водопоглощение, %	Усадка, %	Содержание*[2], %	
							муллит	кристобалит
1350	5	25	3,9	2,62	1,5	13	63	37
	10		3,3	2,65	1,2	12	78	21
	15		3,2	2,66	1,2	12	80	18
	20		3,1	2,66	1,2	12	84	15
	5	35	3,8	2,60	1,5	12	74	26
	10		3,8	2,60	1,2	12	77	21
	15		3,1	2,61	1,0	12	79	18
	20		2,5	2,63	1,0	12	82	16
	5	45	3,9	2,62	1,5	13	72	17
	10		3,3	2,65	1,2	12	74	15
	15		3,2	2,66	1,2	12	81	18
	20		3,1	2,66	1,2	12	83	15
1400	5	25	3,2	2,70	1,2	12	75	24
	10		3,2	2,72	1,2	12	79	20
	15		2,6	2,71	1,2	12	82	17
	20		1,9	2,73	1,0	13	83	15
	5	35	2,6	2,73	1,0	12	77	22
	10		2,5	2,73	0,9	12	78	21
	15		2,0	2,71	0,7	13	81	18
	20		1,9	2,71	0,7	13	83	16
	5	45	2,6	2,68	1,0	12	77	22
	10		2,6	2,69	1,0	12	76	23
	15		2,0	2,73	0,7	12	81	16
	20		2,0	2,72	0,7	13	83	15
1450	5	35	1,9	2,72	1,0	12	82	17
	10		2,0	2,72	0,9	13	82	17
	15		2,0	2,74	0,7	11	83	16
	20		2,0	2,90	0,7	13	83	16
			(17,0)	(2,22)	(7,5)	(–)	(73)	(27)

*[1] В скобках указаны показатели шамота, полученного в промышленных условиях из каолина Кыштымского месторождения.
*[2] Полуколичественно, без учета стеклофазы.

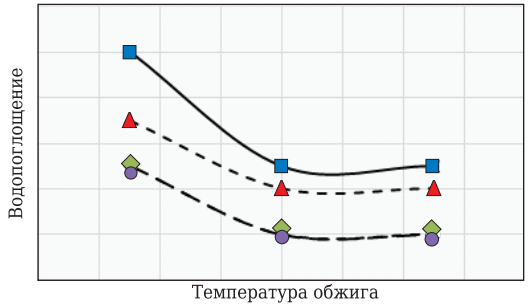


Рис. 3. Влияние $T_{обж}$ при скорости подъема температуры 35 °С/мин и $\tau_{кон}$ 5 (■), 10 (▲), 15 (◆) и 20 мин (●) на водопоглощение шамота

– повышение конечной температуры и выдержки при конечной температуре обжига существенно влияет на качество и фазовый состав шамота, закономерно снижая водопоглощение, увеличивая выход муллита и уменьшая количество непереродившегося свободного SiO_2;

– повышение конечной температуры обжига закономерно приводит к увеличению содержания муллита и снижению водопоглощения шамотного брикета при всех скоростях подъема температуры и выдержках при конечной температуре обжига.

Оптимальными режимами обжига обогащенного каолина Кыштымского месторождения на шамот можно считать максимальную температуру 1350–1400 °С и скорость подъема температуры 35–45 °С/мин.

Библиографический список

1. ***Кащеев, И. Д.*** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

2. ***Хорошавин, Л. Б.*** Состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности России [Электронный ресурс] URL: http://pandia.ru/text/77/320/43443.php.

3. ***Энтин, В. И.*** Состояние и перспективы развития производства на огнеупорных предприятиях России / *В. И. Энтин* // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 73–77.

4. ***Стрелов, К. К.*** Технология огнеупоров / *К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.

5. Производство огнеупорных материалов [Электронный ресурс]. URL: http://ogneupor.ru/ogneupornye-materialy.

6. ***Hubbard, C. R.*** The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / *C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith* // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.

7. Каолинитовая глина и каолин [Электронный ресурс]. URL: http://www.ecosystema.ru/08nature/min/2_5_2_6_1.htm.

8. ***Топор, Н. Д.*** Дифференциально-термический и термовесовой анализ материалов / *Н. Д. Топор.* — М. : Недра, 1964. — 235 с.

9. ***Иванова, В. П.*** Термический анализ минералов горных пород / *В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розинова.* — Л. : Недра, 1974. — 399 с. ■

Получено 23.03.22
© О. В. Яковлева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д. т. н. **В. А. Соколов**[1] (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**[2], к. т. н. **С. С. Киров**[1]

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

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

УДК 666.762.5.046.512.002.2

ПЛАВЛЕНОЛИТЫЕ ВЫСОКОЦИРКОНИЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Приведена характеристика плавленолитых высокоциркониевых огнеупоров, содержащих более 72 % ZrO_2, синтезированных на основе систем ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 и ZrO_2–SiO_2. Материалы системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 с содержанием SiO_2 10–13 % характеризовались крайне низкой коррозионной стойкостью в расплавах промышленных стекол вследствие высокого содержания стеклофазы и разобщенности кристаллов бадделеита. Коррозионная стойкость материалов с содержанием SiO_2 4–7 % в расплаве натрийкальцийсиликатного стекла незначительно превышает стойкость огнеупора Бк-41. Повышению термостойкости огнеупоров способствуют снижение содержания SiO_2 до менее 4,5 %, а также образование кубической модификации ZrO_2 при введении в состав огнеупора оксида кальция. Высокие затраты на производство и сложность технологии огнеупоров с содержанием ZrO_2 более 90 % ограничивают их производство и применение.

Ключевые слова: *плавленолитые высокоциркониевые огнеупоры, электродуговая печь, коррозионная стойкость, стекло Е, боросиликатное стекло, натрийкальцийсиликатное стекло.*

В условиях воздействия ряда высокотемпературных и агрессивных минеральных расплавов, в первую очередь стекольных, традиционные бадделеитокорундовые огнеупоры уже не обеспечивают требуемую стойкость футеровки печей, что сокращает срок их службы. Одним из направлений повышения коррозионной устойчивости, по данным публикаций в отечественной и зарубежной литературе, является увеличение в их составе содержания диоксида циркония.

Бадделеитокорундовые материалы по масштабам производства и применения занимают первое место среди плавленолитых огнеупоров и имеют исключительно большое значение для стекольной промышленности. Эти огнеупоры содержат от 32 до 41 % ZrO_2, и поэтому поиск огнеупоров с повышенной коррозионной стойкостью целесообразно вести в высокоциркониевой области системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2. Представляют интерес также материалы в высокоциркониевой области системы ZrO_2–SiO_2, по свойствам которых имеется только ограниченная информация [1, 2].

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

В ранних исследованиях плавленолитых огнеупоров системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 с содержанием ZrO_2 до 60 % показано [3–8], что увеличение их коррозионной стойкости наблюдается только в пределах до 50 % ZrO_2; дальнейшее повышение содержания ZrO_2 снижает стойкость таких огнеупоров и приводит к резкому возрастанию их стоимости и усложнению технологии производства. При этом следует отметить, что недостаточная мощность отечественных плавильных установок в указанном периоде исследований не позволяла получать расплавы с содержанием ZrO_2 более 60 %, а науглероживание расплава значительно снижало коррозионную стойкость плавленых материалов. Создание плавильных установок ЭДП-450 и ЭДП-600 [9] позволило не только синтезировать материалы разных оксидных систем с содержанием ZrO_2 70–95 %, но и проводить плавки в окислительном режиме.

Учитывая объемное изменение диоксида циркония при высоких температурах и необходимость присутствия в структуре огнеупоров некоторого количества стеклофазы, первый этап исследований материалов системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 осуществляли при следующем содержании компонентов, %: ZrO_2 72–83, Al_2O_3 4–14, SiO_2 10–13, Na_2O 0,8–1,2 (табл. 1). По содержанию SiO_2 и Na_2O стеклофаза в этих материалах соответствовала типичному составу для бадделеитокорундовых огнеупоров Бк-33 и Бк-41.

Таблица 1. **Состав и свойства плавленолитых огнеупоров системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2**

Огнеупор	Химический состав, %				Фазовый состав*	Кажущаяся плотность, кг/см^3	Степень коррозии, об. %
	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O			
С содержанием SiO_2 10–13 %							
ВЦ-110	72,1	13,6	12,3	0,86	Б + М + С	4,1	100,0
ВЦ-112	82,9	4,3	12,0	0,80	Б + С	4,4	100,0
ВЦ-113	83,0	4,5	11,9	0,79	Б + С	4,4	100,0
ВЦ-116	83,6	5,4	10,1	0,80	Б + С	4,5	100,0
Бк-41	41,3	44,0	13,0	1,22	Б + (Б + К) + С	3,7	28,5
С содержанием SiO_2 4–7 %							
ВЦ-119	76,1	18,5	4,3	0,4	Б + К + С	4,5	23,6
ВЦ-118	77,3	16,3	5,6	0,6	Б + К + С	4,6	23,3
ВЦ-117	89,0	2,8	7,0	0,5	Б + С	4,7	27,7
ВЦ-147	90,5	5,0	4,3	0,2	Б + С	4,9	24,7

* Б — бадделеит; М — муллит; К — корунд; С — стеклофаза.

Высокоциркониевые материалы получали плавкой в электродуговой печи ЭДП-450 и литьем расплава в графитовые и песчаные формы с последующим отжигом отливок в камерной электрической печи по заданному температурному режиму. Плавки высокоциркониевых огнеупоров, содержащих более 70 % ZrO_2, показали непригодность песчаных форм при естественном отжиге в термоящиках из-за растрескивания и значительного пригара отливок. Только некоторые отливки с содержанием ZrO_2 72–83 % удалось получить без трещин, применяя режим искусственного отжига, начиная с температуры 1450 °С [7].

Структура материалов системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 с содержанием SiO_2 10–13 %, по данным петрографического анализа, представляет собой кристаллическую основу, разобщенную стеклофазой. Кристаллическая часть огнеупоров в зависимости от их состава характеризуется разным качественным и количественным содержанием компонентов. Структурными составляющими образцов огнеупора ВЦ-110 являются бадделеит, муллит и стеклофаза (см. табл. 1, рис. 1, *а*). Уменьшение содержания Al_2O_3 приводит к образованию структуры, состоящей только из бадделеита и стеклофазы (рис. 1, *б*). Характерным для всех образцов этой серии является высокое содержание стеклофазы (> 30 об. %). Повышенное количество стеклофазы связано с различием плотности стеклофазы (плотность SiO_2 2,5 г/см^3) и компонентов кристаллической фазы (плотность муллита 3,0, корунда 4,0 и бадделеита 5,6 г/см^3) [6].

Увеличение в огнеупоре содержания ZrO_2 приводит к относительному увеличению объема, занимаемого стеклофазой в материале, по сравнению с кристаллической фазой, формируемой в основном бадделеитом. Структура образцов огнеупоров ВЦ-112, ВЦ-113 и ВЦ-116 представляет

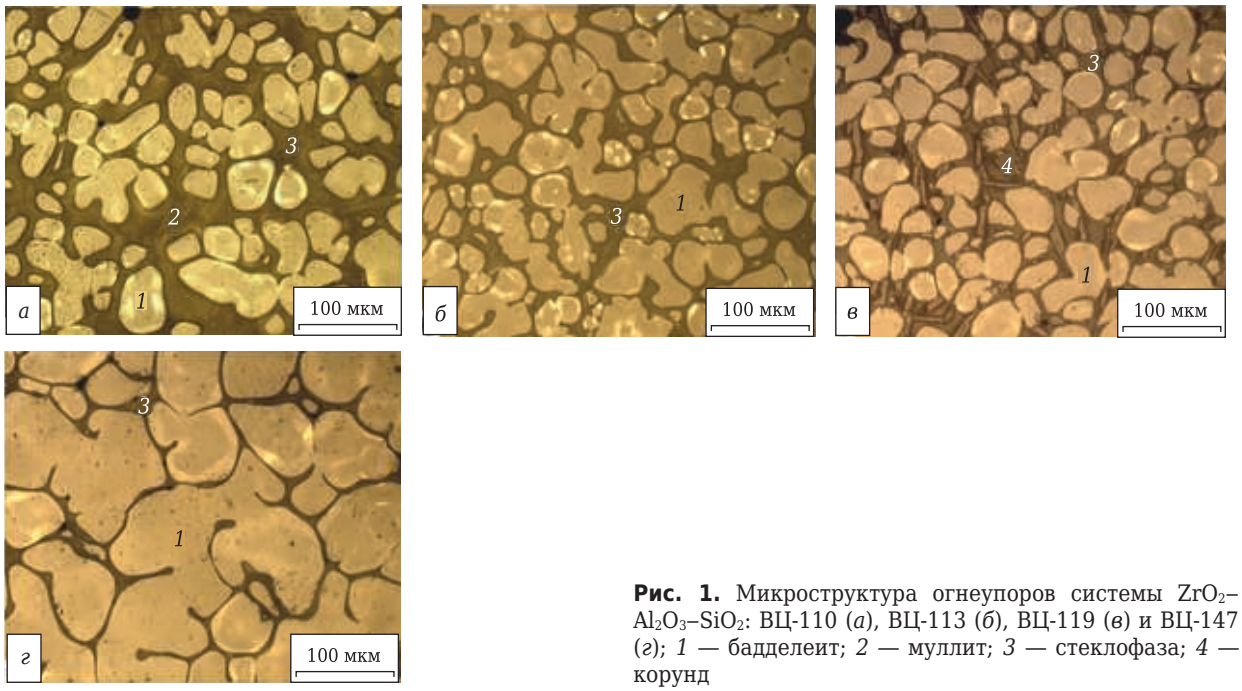


Рис. 1. Микроструктура огнеупоров системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2: ВЦ-110 (*а*), ВЦ-113 (*б*), ВЦ-119 (*в*) и ВЦ-147 (*г*); *1* — бадделеит; *2* — муллит; *3* — стеклофаза; *4* — корунд

собой двухфазную систему, состоящую только из кристаллов бадделеита, разобщенных стеклофазой. При этом отмечается структурная неоднородность материала. Зона закалки формируется небольшими скелетными кристаллами бадделеита. Мелкие зерна имеют овальную форму, более крупные (0,06–0,08 мм) характеризуются извилистыми контурами. Центральная зона отливки сложена крупными овальными и округлыми зернами бадделеита (размерами до 0,3 мм) и стеклофазой.

Структура огнеупоров второй серии с 4–7 % SiO_2 при высоком содержании Al_2O_3 (образцы ВЦ-119 и ВЦ-118) кроме бадделеита включает кристаллы корунда (см. табл. 1, рис. 1, *в*). В образцах с низким содержанием Al_2O_3 (ВЦ-117 и ВЦ-147) и переходом его в стеклофазу кристаллическую часть составляют только зерна бадделеита (рис. 1, *г*). Содержание стеклофазы в образцах этой серии даже при низком содержании кремнезема в разных зонах отливки достигает 20 %, однако при этом их структура характеризуется частичным взаимным срастанием зерен бадделеита. На отдельных участках прослойки стеклофазы, весьма небольшие по толщине, в ее составе также отмечено присутствие мельчайших зерен бадделеита. По этим причинам высокоциркониевые материалы второй серии характеризуются большей коррозионной стойкостью, чем первой (см. табл. 1).

Коррозионные испытания огнеупоров составов 72–82 % ZrO_2 и 10–13 % SiO_2 в динамических условиях показали их крайне низкую стойкость в натрийкальцийсиликатном стекле. Все образцы этих огнеупоров после испытаний в течение 24 ч при 1500 °С полностью разрушились; их степень коррозии принята за 100 %. При этом степень коррозии огнеупора Бк-41 составляла 28,5 об. %. Огнеупоры с пониженным содержанием кремнезема (ВЦ-119, ВЦ-118, ВЦ-117 и ВЦ-147) в расплаве натрийкальцийсиликатного стекла имели коррозионную стойкость, незначительно превышающую стойкость огнеупора Бк-41 (см. табл. 1).

Приведенная структурная характеристика огнеупорных материалов и данные табл. 1 свидетельствуют, что даже при значительном содержании в их составе диоксида циркония коррозионная стойкость огнеупоров остается низкой. Главные причины этого кажущегося противоречия — увеличение контактной поверхности стеклофазы, взаимодействующей с расплавом стекла (ВЦ-110, ВЦ-112, ВЦ-113 и ВЦ-116), и разобщенность кристаллов бадделеита в стеклофазе (ВЦ-119, ВЦ-118, ВЦ-117 и ВЦ-147), являющейся матрицей огнеупорного материала. Присутствие в огнеупоре муллита при отсутствии целостной структуры материала также снижает его коррозионную стойкость. Муллит под воздействием расплавленной стекломассы разлагается на корунд и стеклофазу. Образование вторичной стеклофазы способствует еще большему разобщению зерен бадделеита и снижению коррозионной стойкости огнеупора.

Следующий объект исследований — высокоциркониевая область системы ZrO_2–SiO_2. При этом учитывалось, что кроме высокого содержания ZrO_2 в огнеупорах при низком содержании стеклофазы важным требованием является устранение объемных полиморфных изменений ZrO_2 при нагревании и охлаждении, ведущих к разрушению изделий. Предварительный синтез материалов системы ZrO_2–SiO_2 (образцы огнеупоров ЦИ-12, ЦИ-13, ЦИ-14, ЦИ-15, табл. 2) проводили в высокочастотной индукционной печи по методике, описанной в публикации [1]. Огнеупоры ВЦ-1 и ВЦ-3 получали плавлением в электродуговой печи ЭДП-600. Для устранения полиморфных объемных изменений и перевода ZrO_2 в кубическую форму в состав шихт для плавления вводили CaO и определяли верхний предел содержания кремнезема, обеспечивающий стабилизацию диоксида циркония.

Петрографические исследования всех материалов показали, что их структура сформирована кристаллами диоксида циркония, разобщенными стеклофазой. Размер кристаллов ZrO_2 зависит от состава материала и имеет четкую тенденцию к возрастанию при снижении в огнеупоре количества кремнезема. Характерная микроструктура плавленых материалов ЦИ-15 и ВЦ-3 с минимальным содержанием SiO_2 показана на рис. 2.

По результатам дилатометрических испытаний, проведенных по известной методике [10], эффект стабилизации достигается в материалах ЦИ-14, ЦИ-15 и ВЦ-3 с содержанием SiO_2 менее 4,5 % (рис. 3, *г*–*е*). При большем количестве кремнезема в материалах (~9 %) CaO является компонентом стеклофазы и стабилизирующего действия на ZrO_2 не оказывает (рис. 3, *а*, *б*). Результаты

Таблица 2. **Состав и свойства плавленолитых огнеупоров системы ZrO_2–SiO_2–CaO**

Огнеупор	Химический состав, %				Кажущаяся плотность, г/см^3
	ZrO_2	SiO_2	CaO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2$	
ЦИ-12	79,1	14,0	6,9	0,6	4,8
ЦИ-13	83,1	9,2	7,2	0,5	4,9
ЦИ-14	87,6	4,5	7,5	0,4	5,3
ЦИ-15	91,6	0,2	7,8	0,4	5,5
ВЦ-1	91,2	6,2	0,6	2,0	5,4
ВЦ-3	91,7	0,3	7,2	0,8	5,5

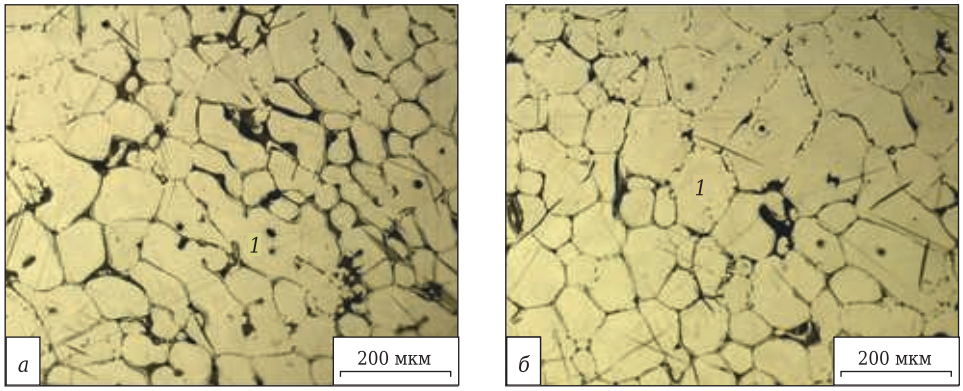


Рис. 2. Микроструктура плавленых материалов системы ZrO_2–SiO_2–CaO ЦИ-15 (*а*) и ВЦ-3 (*б*); *1* — $ZrO_{2\ куб}$

рентгенографических исследований подтверждают, что ZrO_2 образца ЦИ-13 относится к моноклинной модификации (0,3164, 0,2844 и 0,2607 нм), а образца ЦИ-14 — к кубической модификации (0,2950, 0,1814, 0,1542, 0,1484 и 0,2564 нм). Высокую степень стабилизации ZrO_2 имеет также огнеупор электродуговой плавки ВЦ-3, на кривой которого отсутствует петля гистерезиса, характерная для материалов бадделеитового состава (см. рис. 3, *е*). Отсутствие петли гистерезиса свидетельствует о возможности получения плавленолитых высокоциркониевых огнеупоров (SiO_2 ≤ 4,5 %) с повышенной термостойкостью.

Приведенные результаты свидетельствуют, что только материалы с низким содержанием SiO_2 могут рассматриваться в качестве перспективных для изготовления огнеупоров, работающих на контакте с агрессивными расплавами. Так, по результатам коррозионных испытаний [11, 12], стойкость огнеупора ВЦ-117 в расплавах боросиликатного и фосфатного стекла, применяемых при иммобилизации радиоактивных отходов, выше, чем огнеупора Бк-33, в 2–3 раза. По данным [13], плавленый высокоциркониевый огнеупор Б-90 (ZrO_2 88,8 %, SiO_2 6,5 %, Al_2O_3 3,4 %, Na_2O 0,9 %) в 6 раз превосходит огнеупоры Бк-33

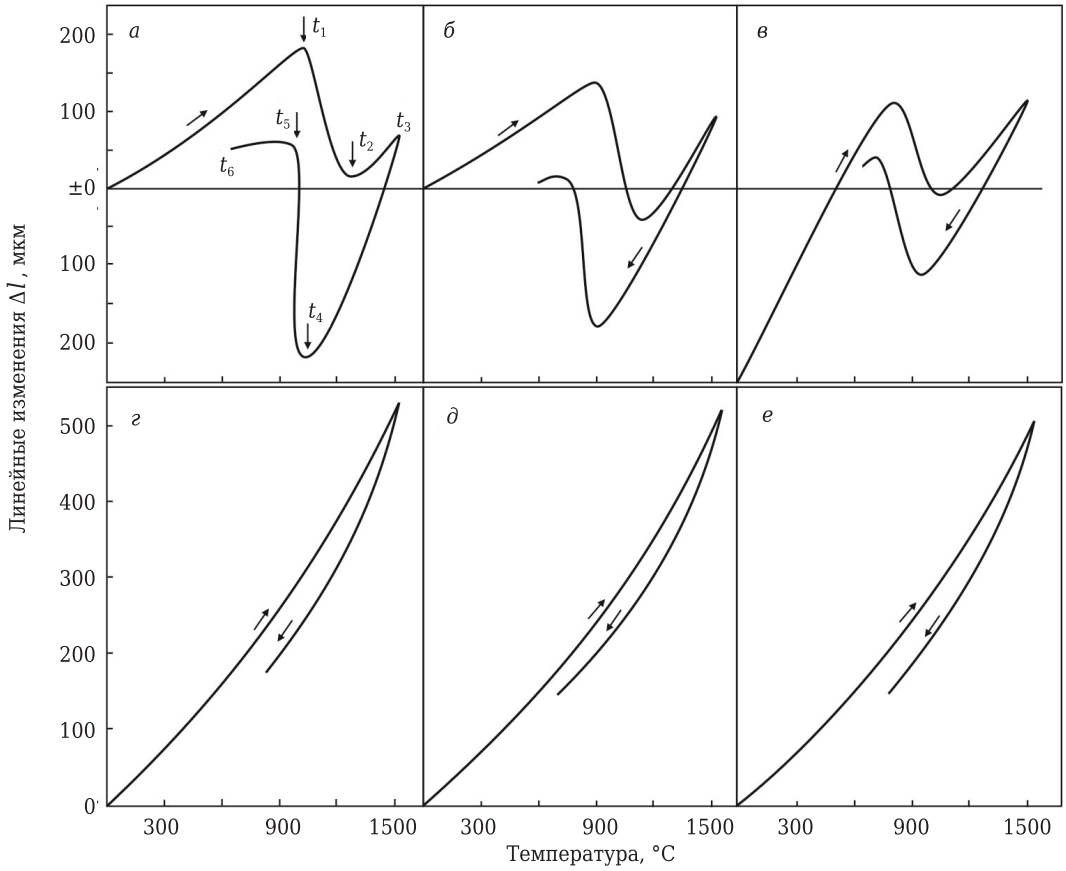


Рис. 3. Дилатометрические кривые образцов огнеупоров ЦИ-12 (*а*), ЦИ-13 (*б*), ВЦ-1 (*в*), ЦИ-14 (*г*), ЦИ-15 (*д*) и ВЦ-3 (*е*)

и ER 1711 по коррозионной стойкости в расплаве боросиликатного стекла Е.

Следует отметить, что плавленолитые высокоциркониевые огнеупоры могут быть использованы в высокотемпературных установках без контакта с расплавленной средой [14, 15]. Так, для исследования возможности использования таких огнеупоров в печах непрерывного действия для плавки кварцевого стекла при температуре газовой среды около 2000 °С были получены кольцевые изделия (внешний диаметр 320, толщина стенки 30, высота 300–310 мм). Огнеупорные изделия ВЦ-1 и ВЦ-3 (рис. 4) не имели трещин и характеризовались достаточной механической прочностью.

Получение плавленолитых высокоциркониевых огнеупоров вызывает большой интерес у зарубежных исследователей. В ранних разработках [16, 17] показана целесообразность применения плавленолитого высокоциркониевого огнеупора (93,8 % ZrO_2, 3,1 % SiO_2), содержащего незначительные добавки Al_2O_3 (0,6 %), Na_2O (0,3 %) и B_2O_3 (0,3 %), для варки боросиликатных и цирконийсодержащих стекол, особенно стекла Е. Одновременно подчеркивалась сложность технологии изготовления такого материала, позволяющего получать изделия размерами не более 350×300×200 мм. Такие разработки явились основой для создания фирмой SEPR (Франция) высокоциркониевого огнеупора марки ER 1195 следующего состава, %: ZrO_2 94,2, SiO_2 4,0, Al_2O_3 1,2, Na_2O 0,3, (TiO_2 + Fe_2O_3) 0,3. Фазовый состав этого огнеупора, %: моноклинная модификация ZrO_2 94,0, стеклофаза 6,0. По представленным данным промышленных испытаний, коррозионная стойкость огнеупора ER 1195 при 1550 °С в расплаве боросиликатного стекла больше, чем огнеупора ER 1711, в 4 раза, опалового стекла в 2 раза, свинецсодержащего и телевизионного стекла (при лабораторных испытаниях) в 1,4 раза. По такому важному показателю, как выделение пороков в стекло (газовый пузырь и камень), этот огнеупор значительно превосходит другие огнеупоры. Для обеспечения высокой коррозионной стойкости и качества продукции огнеупор ER 1195 рекомендован для производства стеклокерамики, боросиликатного, опалового фторидного и телевизионного стекла [18]. Примером успешного использования высокоциркониевых огнеупоров за рубежом следует считать материалы ZFC и ZFCR, производимые в Японии, следующего состава, %: ZrO_2 90–94, SiO_2 4,5–7,8, Al_2O_3 0,8–1,2 и Na_2O 0,3 [19]. Эти материалы рекомендовано использовать в производстве алюмосиликатных и боросиликатных стекол, а также для изготовления электродных блоков. Стоимость 1 т высокоциркониевых огнеупоров типов ZFC и ZFCR более 30 тыс. долл. США.

Приведенные результаты исследований позволяют рассматривать высокоциркониевые огнеупоры как материалы с высокой коррозионной стойкостью, наиболее перспективные для варки специальных стекол. Однако при использовании таких огнеупоров необходимо учитывать их эксплуатационные особенности и стоимость. К эксплуатационным особенностям огнеупоров вследствие их высокой плотности необходимо отнести значительное увеличение массы кладки при постоянном объеме. Расчет показывает, что расход огнеупоров, содержащих 85–95 % ZrO_2, для одного и того же объема кладки увеличивается на 25–30 % по сравнению с расходом огнеупоров Бк-33 и Бк-41.

Важным показателем технологии высокоциркониевых огнеупоров является уровень затрат на их производство. Так, затраты на сырье при производстве 1 т огнеупора ВЦ-147 возрастают более чем в 2,5 раза по сравнению со стоимостью сырья на производство 1 т огнеупора Бк-41. По ориентировочной оценке всех затрат на производство огнеупоров с 85–90 % ZrO_2 (с учетом повышенного расхода электроэнергии при плавке, применения графитовых форм при литье, повышенного брака изделий из-за трещиноватости даже при

Рис. 4. Плавленолитые кольцевые изделия из высокоциркониевых огнеупоров

управляемом отжиге), стоимость таких огнеупоров возрастет более чем в 5 раз по сравнению со стоимостью огнеупора Бк-41. Поэтому определение путей практического использования высокоциркониевых огнеупоров необходимо проводить с учетом технологических трудностей и затрат на получение изделий. Наиболее рациональным следует считать определение в первую очередь тех областей использования высокоциркониевых материалов, в которых эффект от их применения значительно превышает высокую стоимость.

Библиографический список

1. ***Соколов, В. А.*** Фазовый состав продуктов высокочастотного плавления в системе ZrO_2–SiO_2 / *В. А. Соколов, Б. Р. Мушаилова* // Труды ГИС. Физико-химические исследования структуры и свойств стекол и стеклокристаллических материалов. — 1982. — С. 13–18.

2. ***Sokolov, V. A.*** Preparation and properties of fused zircon / *V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, E. V. Bogatyreva* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 258–260.

Соколов, В. А. Получение и свойства плавленого циркона / *В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, Е. В. Богатырева* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 96–99.

3. ***Goton, R.*** Corrosion von schmelzgegossenen Zirkon-Korund-Steinen in Glasschmelzwannen in Abhangigkeit von ihrem Oxydatiosgrad / *R. Goton, A. Krings* // Silikattechnik. — 1967. — Bd 18, № 8. — S. 248–251.

4. ***Галдина, Н. М.*** Исследования систем ZrO_2–Al_2O_3, ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 в области высокоогнеупорных составов / *Н. М. Галдина, В. И. Гутман* // Стекло: труды ГИС. № 2. — М. : Стройиздат, 1967. — С.16–18.

5. ***Locsei, B.*** Entwicklung neuer hochbeanspruchbarer schmelzgegossener feuerfester Stein / *B. Locsei* // Keramische Zeitschrift. — 1975. — Bd 27, № 10. — S. 529–533.

6. ***Соколов, В. А.*** Получение плавленолитых высокоциркониевых материалов / *В. А. Соколов* // Труды ГИС. Исследования в области огнеупоров для стекловаренных печей. — 1984. — С. 48–55.

7. ***Sokolov, V. A.*** Aspects of obtaining and using fusion-cast high-zirconia refractories / *V. A. Sokolov* // Refractories. — 1986. — Vol. 27, № 3/4. — P. 236–240.

Соколов, В. А. Особенности получения и применения плавленолитых высокоциркониевых огнеупоров / *В. А. Соколов* // Огнеупоры. — 1986. — № 4. — С. 46–49.

8. ***Baxter, D. F.*** Help for glass melter / *D. F. Baxter* // Ceramic Industry. — 1989. — Vol. 132, № 7. — P. 24–26.

9. ***Sokolov. V. A.*** Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast refractories / *V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, P. P. Mamochkin* // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 3. — Article № 185.

Соколов, В. А. Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавленолитых огнеупоров / *В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.

10. ***Sokolov, V. A.*** Structure and properties of fused materials in the high zirconia region of the ZrO_2–SiO_2–CaO system / *V. A. Sokolov, M. N. Shatalov, B. R. Mushailova, L. I. Shvorneva* // Refractories. — 1989. — Vol. 30, № 9/10. — P. 618–620.

Соколов, В. А. Структура и свойства плавленых материалов высокоциркониевой области системы ZrO_2–SiO_2–CaO / *В. А. Соколов, М. Н. Шаталов, Б. Р. Мушаилова, Л. И. Шворнева* // Огнеупоры. — 1989. — № 10. — С. 20–22.

11. ***Sokolov, V. A.*** Corrosion resistance of refractories in melts of glasses used to immobilize radioactive waste / *V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remizov, P. V. Kozlov* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 160–163.

Соколов, В. А. Коррозионная стойкость огнеупоров в расплавах стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / *В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов, П. В. Козлов* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 149–151.

12. ***Sokolov, V. A.*** Selection of refractory materials for electric furnaces used for radioactive waste vitrification / *V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, M. B. Remezov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 6. — P. 612–615.

Соколов, В. А. Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов / *В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, М. Б. Ремизов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 53–55.

13. ***Рублевский, И. П.*** Стеклоустойчивость высокоциркониевого плавленого огнеупора / *И. П. Рублевский, А. А. Верлоцкий, В. П. Фролова* [и др.] // Стекло и керамика. — 1983. — № 11. — С. 8–11.

14. ***Keguang, S.*** Improved insulation for induction-heated ZrO_2 furnace / *S. Keguang, R. A. Pike, A. T. Chapman* // Ceram. Bull. — 1986. — Vol. 65, № 12. — P. 1604, 1605.

15. ***Karaulov, A. G.*** Service of zirconia refractories in continuous furnaces for quartz glass melting / *A. G. Karaulov, N. V. Pashchenko, V. I. Lisov, Yu. I. Vasil'ev* // Refractories. — 1994. — Vol. 35, № 1/2. — P. 70–73.

Караулов, А. Г. Служба огнеупоров из диоксида циркония в печах непрерывного действия для плавки кварцевого стекла / *А. Г. Караулов, Н. В. Пащенко, В. И. Лисов* [и др.] // Огнеупоры. — 1994. — № 2. — С. 25–28.

16. ***Davis, A. D.*** High zirconia glass refractories / *A. D. Davis, T. M. Wenrenberg* // Ceramic Engineering and Science Proceeding. — 1988. — Vol. 9, № 3/4. — P. 273–283.

17. ***Ito, A.*** Fusion-cast zirconia refractories for use with problem glasses / *A. Ito, S. Endo, R. W. Brown* [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1980. — Vol. 50, № 7. — P. 746, 747.

18. Проспект SEPR GROUP «Refractory Products for glass furnaces. Fused cast refractories», 2000. — 64 p.

19. ***Демидова, Ж. Н.*** Огнеупорные материалы в стекольной промышленности / *Ж. Н. Демидова* // Новые огнеупоры. — 2005. — № 10. — С. 88–93. ■

Получено 20.03.22
© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. С. Киров, 2022 г.

Д. т. н. **В. Я. Дзюзер** (✉)

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 697.81:666.1.031.4]:536.24

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ДЫМОХОДНЫХ БЛОКОВ НА ТЕПЛООБМЕН В РЕГЕНЕРАТОРЕ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Рассмотрено влияние формы и размеров дымоходных блоков на регенеративный теплообмен в стекловаренной печи с подковообразным пламенем. Исследованы дымоходные блоки с разным сочетанием размеров проходного сечения, высоты и толщины стенки. Для оценки эффективности блоков использованы параметры конструкторского расчета регенератора. Установлено, что наименьший объем и массу высокотемпературной зоны насадки, ограниченной температурой дыма 1100 °С, обеспечивают блоки TL 15/15 с удельным объемом 0,259 м^3/м^3 и удельной поверхностью нагрева 18,9 м^2/м^3. В зоне конденсации сульфатов и низкотемпературной зоне насадки следует использовать блоки TG 15/15, удельный объем и удельная поверхность нагрева равны 0,296 м^3/м^3 и 17,4 м^2/м^3 соответственно.

Ключевые слова: *стекловаренная печь, регенератор, дымоходные блоки, коэффициент теплопередачи, температура.*

Регенерация энергии дымовых газов для подогрева воздуха на горение является основным способом повышения тепловой экономичности стекловаренных печей [1]. В современных печах тарного стекла удельный расход теплоты, генерируемой при сжигании топлива, составляет 3800–4250 кДж/кг стекла [2]. В то же время количество рекуперируемой энергии, вносимой в печь подогретым до 1200–1300 °С воздухом, достигает 2075–2540 кДж/кг. Это соответствует теоретически достижимому и фактическому коэффициенту полезного действия регенератора 80,8–88,5 и 61,8–68,4 % [3]. При выполнении определенных требований к ограждающей кладке, объему насадки и типу дымоходных блоков теоретическая и фактическая эффективность регенератора превышает 90 и 70 % соответственно, а температура подогрева воздуха составляет около 1330 °С [4].

Требования к конструкции футеровки вытекают из структуры расходной части теплового баланса регенератора и сводятся к минимизации непроизводительных затрат теплоты. В частности, потери теплоты в окружающую среду и подсос атмосферного воздуха не должны превышать соответственно 3 и 5 % теплосодержания и расхода дымовых газов на входе в насадку регенератора [5]. Объем насадки определяется комплексом взаимосвязанных параметров. К их числу относят граничные условия регенеративного теплообмена, а также форму и размеры изделий, используемых для аккумуляции и деаккумуляции теплоты дымовых газов. Известно, что объем насадки прямо пропорционален площади поверхности нагрева, определяемой суммарным коэффициентом теплопередачи за один цикл работы регенератора. Чем больше коэффициент теплопередачи, тем меньше поверхность нагрева насадки, при которой обеспечивается заданная условиями расчета температура подогрева воздуха [6, 7]. В то же время влияние конструкции дымоходных блоков на эффективность регенеративного теплообмена до настоящего времени является предметом экспериментальных и аналитических исследований. Следует отметить, что прикладная значимость результатов опытных работ ограничена условиями эксперимента [4, 8–10], а их корректность вызывает сомнение из-за возможных ошибок в измерениях параметров [3, 11]. Применение методов CFD-моделирования (computational fluid dynamics modelling) расширяет возможности изучения регенеративного теплообмена [12–15]. В то же время допущения и упрощения, принимаемые в численных моделях, снижают достоверность полученных результатов. К числу наиболее типичных упрощений относят замену реальной геометрии насадки регенератора пористой или шарообразной матрицей [11, 16–18]. Таким образом, проблема выбора формы и размеров насадки, а также метода исследова-

✉
В. Я. Дзюзер
E-mail: vdzuzer@yandex.ru

ния их влияния на регенеративный теплообмен сохраняет свою актуальность.

В регенераторах современных стекловаренных печей находят применение дымоходные блоки (Chimney Block) горшечного типа (Topfstein), разработанные фирмой RHI Magnesita (Германия) [19–22], и крестообразные (Cruciform) блоки фирмы SEFPRO (Saint-Gobain, Франция) [4, 10, 23, 24]. Разнообразие типоразмеров насадки горшечной и крестообразной формы свидетельствует о необходимости сравнительной оценки их эксплуатационной эффективности. Причем в большей мере это относится к горшечной насадке, представленной дымоходными блоками с существенными различиями формы (рис. 1) и геометрических размеров (табл. 1).

Цель настоящей работы — исследование влияния формы и размеров дымоходных блоков горшечного типа на параметры регенеративного теплообмена в стекловаренной печи с подково-образным пламенем. Производительность печи 300 т/сут, удельный расход теплоты 4000 кДж/кг. Расход природного газа на отопление печи 0,4094 м^3/с. Продолжительность дымового и воздушного периодов работы регенератора равна τ = 1200 с.

Особенность расчетной схемы регенератора (рис. 2) заключается в том, что насадку по высоте разбивают на две части с разными условиями службы огнеупоров [22, 25, 26]. Верхняя часть — высокотемпературная зона насадки, высота которой ограничена снизу температурой дыма 1100 °С, соответствующей началу процесса конденсации сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов в продуктах сгорания. Нижняя часть насадки включает зону конденсации сульфатов и низкотемпературную зону. Сопряжение частей насадки обеспечивается следующими условиями:

$$t''_{\text{д.верх}} = t'_{\text{д.низ}},\ t''_{\text{в.низ}} = t'_{\text{в.верх}},\ V''_{\text{д.верх}} = V'_{\text{д.низ}} \text{ и } \omega_{\text{верх}} = \omega_{\text{низ}}, \quad (1)$$

где $t''_{\text{д.верх}}$ и $t'_{\text{д.низ}}$ — температура дыма на выходе из верхней и входе в нижнюю часть насадки соответственно, °С; $t''_{\text{в.низ}}$ и $t'_{\text{в.верх}}$ — температура воздуха на выходе из нижней и входе в верхнюю часть насадки соответственно, °С; $V''_{\text{д.верх}}$ и $V'_{\text{д.низ}}$ — рас-

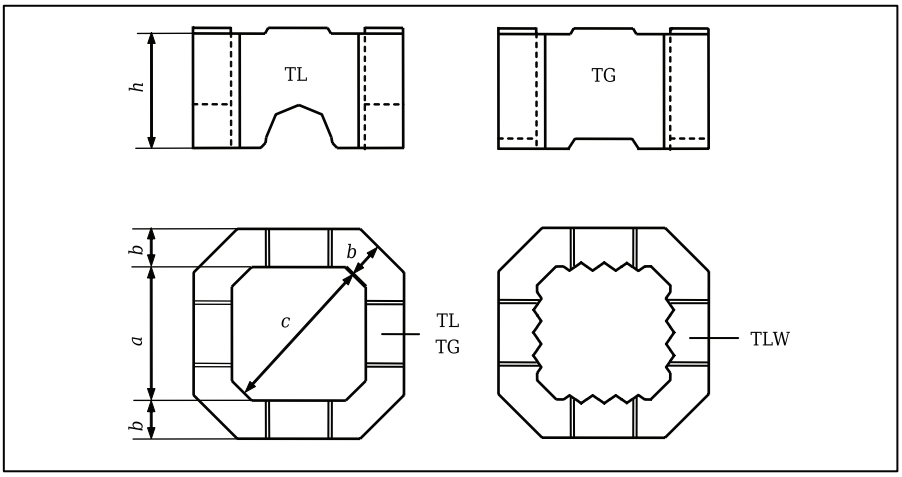


Рис. 1. Форма и размеры дымоходных блоков горшечного типа

Таблица 1. **Параметры* насадки горшечного типа**

Тип насадки	Геометрические параметры, мм				Расчетные параметры				
	a	*b*	*c*	*h*	υ, м^3/м^3	f_1, м^2/м^3	$d_э$, м	$S_э$, м	$l_{эф}$, м
TL 120	120	40	150	150	0,379	18,3	0,125	0,0207	0,122
TL 14/15	142	38	170	150	0,320	16,7	0,149	0,0192	0,147
TL 15/15	150	30	190	150	0,259	18,9	0,156	0,0137	0,141
TL 17/15	170	40	210	150	0,284	15,0	0,179	0,0193	0,172
TL 14/175	142	38	170	175	0,373	16,6	0,149	0,0225	0,136
TL 15/175	150	30	190	175	0,266	17,1	0,156	0,0156	0,155
TL 17/175	170	40	210	175	0,292	14,2	0,179	0,0206	0,179
TLW 14/175	142	38	170	175	0,305	18,9	0,149	0,0161	0,132
TL 150/175	152	38	185	175	0,315	15,9	0,159	0,0198	0,155
TG 120	120	40	150	150	0,439	17,2	0,125	0,0255	0,117
TG 14/15	142	38	170	150	0,371	15,8	0,149	0,0215	0,143
TG 15/15	150	30	190	150	0,296	17,4	0,156	0,0170	0,146
TG 17/15	170	40	210	150	0,336	13,9	0,179	0,0242	0,172
TG 14/175	142	38	170	175	0,373	15,9	0,149	0,0235	0,142
TG 15/175	150	30	190	175	0,300	17,0	0,156	0,0176	0,148
TG 17/175	170	40	210	175	0,338	13,9	0,179	0,0243	0,171
TG 150/175	152	38	185	175	0,354	15,2	0,159	0,0233	0,153

* Обозначения параметров см. в тексте на рис. 2.

ход дыма на выходе из верхней и входе в нижнюю часть насадки соответственно, м³/с; $\omega_{верх}$ и $\omega_{низ}$ — площадь проходного сечения в верхней и нижней частях насадки, м².

Расход и температура воздуха на входе и выходе из насадки (см. рис. 2) приняты равными $V_в$ = 4,413 м³/с, $t''_{в.верх}$ = 1300 °С и $t'_{в.низ}$ = 150 °С, расход и температура дымовых газов на входе в регенератор — $V'_{д.верх}$ = 4,824 м³/с и $t'_{д.верх}$ = 1450 °С соответственно. Таким образом, граничными условиями расчета теоретическая и фактическая эффективность регенератора задана равной 88,5 и 68,4 % соответственно.

Потери теплоты в окружающую среду составляют 1,5 % количества энергии, вносимой дымом в верхнюю и нижнюю часть насадки. Подсос воздуха в выделенные части насадки задан соотношениями: $V_{п.верх} = 0{,}025V'_{д.верх}$ и $V_{п.низ} = 0{,}025V'_{д.низ}$ соответственно. Изменение расхода компонентов дыма по высоте регенератора приведено в табл. 2. Температура окружающей среды 20 °С.

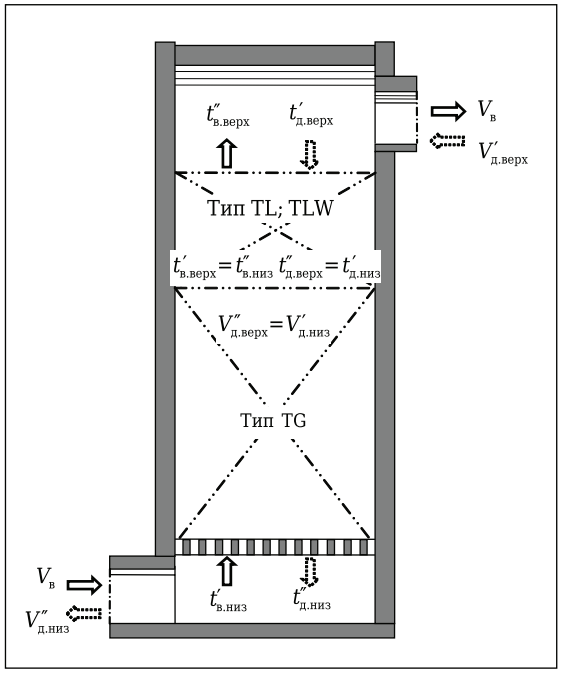


Рис. 2. Расчетная схема регенератора (обозначения — в тексте)

Верхняя часть насадки заполнена блоками типа TL или TLW, изготовленными из периклаза марки ANKER DG 10 (97,0 % MgO) [22, 25]. Температура $t'_{в.верх}$ = 975 °С определена из уравнения теплового баланса верхней части насадки [3]. Нижняя часть насадки выполнена блоками типа TG, изготовленными из периклазоциркониевого огнеупора RUBINAL EZ (73,7 % MgO, 14,0 % ZrO_2) [22, 25]. Из соотношений (1) следует, что $t'_{д.низ}$ = = 1100 °С и $t''_{в.низ}$ = 975 °С. Из уравнения теплового баланса для нижней части насадки [3] находим $t''_{д.низ}$ = 390 °С.

На наш взгляд, основное требование к конструкции дымоходных блоков — обеспечение заданной граничными условиями эффективности регенератора при минимальных объеме и массе насадки. Поэтому для сравнительной оценки эффективности типоразмеров блоков использованы параметры объема и массы насадки, определяемые по формулам:

$$V_н = F_н / f_1, \quad (2)$$

$$M_н = \upsilon\rho_н V_н = \rho_н S_э F_н, \quad (3)$$

где $V_н$ — объем насадки, м³; $F_н$ — поверхность нагрева, м²; f_1 — удельная поверхность нагрева, м²/м³; $M_н$ — масса насадки, кг; υ — удельный объем насадки, м³/м³; $\rho_н$ — плотность материала насадки, кг/м³; $S_э$ — эффективная полутолщина блока, м, $S_э = \upsilon / f_1$.

Расчет $F_н$ для верхней и нижней частей насадки идентичен. Поэтому расчетные формулы приведены без привязки к участку насадки. При этом параметры, отнесенные к входу и выходу из насадки, отмечены одним (') и двумя (") штрихами соответственно. Индексы «д» и «в» относятся к дыму и воздуху соответственно.

Инженерные методики расчета регенератора базируются на допущении установившегося (стационарного) процесса теплообмена. В них используют средние во времени температуры насадки и газовых сред. При этом систему выражений, описывающих сложный нестационарный теплообмен в насадке регенератора, заменяют алгебраическим уравнением теплопередачи, из которого следует [6]:

$$F_н = \frac{Q_в}{K_\Sigma \overline{\Delta t}}, \quad (4)$$

Таблица 2. **Изменение расхода компонентов дымовых газов по высоте регенератора**

Параметр*	CO_2	H_2O	N_2	O_2	∑
$V'_{д.верх}$, м³/с	0,420	0,877	0,344	0,083	4,824
$V_{п.верх}$, м³/с	—	—	0,095	0,025	0,121
$V''_{д.верх} = V'_{д.низ}$, м³/с	0,420	0,877	3,539	0,108	4,944
$V_{п.низ}$, м³/с	—	—	0,098	0,026	0,124
$V''_{д.низ}$, м³/с	0,420	0,877	3,637	0,134	5,068
$V'_{д.верх}$, %	8,707	18,172	71,397	1,724	100
$V''_{д.верх} = V'_{д.низ}$, %	8,494	17,729	71,582	2,194	100
$V''_{д.низ}$, %	8,287	17,297	71,763	2,653	100

* Обозначения параметров см. в тексте и на рис. 2.

где $Q_в$ — теплота, затрачиваемая на нагрев воздуха за один цикл, кДж; $K_Σ$ — суммарный коэффициент теплопередачи от продуктов сгорания к воздуху за один цикл, кДж/(м²·К); $\overline{\Delta t}$ — среднелогарифмическая разность температур, °С.

В свою очередь:

$$Q_в = V_в(i''_в - i'_в)τ, \quad (5)$$

$$\overline{\Delta t} = \frac{\left(t'_д - t''_в\right) - \left(t''_д - t'_в\right)}{\ln\frac{t'_д - t''_в}{t''_д - t'_в}}, \quad (6)$$

где $i'_в$ и $i''_в$ — энтальпия воздуха, соответствующая его температуре на входе и выходе из насадки, кДж/м³; $i'_д$ и $i''_д$ — температура дыма на входе и выходе из насадки, °С.

Из формул (5) и (6) для верха и низа насадки получаем: $Q_в$ равна 2708140,4 и 6207092,2 кДж соответственно, $\overline{\Delta t}$ равна 137,1 и 176,3 °С соответственно.

Суммарный коэффициент теплопередачи рассчитывают по формуле, в которой учитывают нестационарность теплообмена по высоте насадки и во времени, а также аккумуляцию и деаккумуляцию теплоты насадкой. С учетом равенства периодов нагрева и охлаждения насадки формула для расчета $K_Σ$, приведенная в публикации [6], преобразуется к виду

$$K_Σ = \left[\frac{1}{3{,}6τ}\left(\frac{1}{α_д} + ψ\frac{2S_э}{λ_н} + \frac{1}{α_в}\right) + \frac{1}{S_э ρ_н c_н ξ}\right]^{-1}, \quad (7)$$

где $α_д$ и $α_в$ — коэффициенты теплоотдачи в периоды нагрева и охлаждения насадки, Вт/(м²·К); τ — полупериод работы регенератора, ч; $λ_н$ — теплопроводность насадки, Вт/(м·К); ψ — коэффициент, корректирующий внутреннее тепловое сопротивление насадки при циклических условиях работы, ψ = 1/3; $c_н$ — теплоемкость насадки, кДж/(кг·К); ξ — коэффициент гистерезиса температуры насадки средней по массе в дымовой и воздушный период, ξ = 10.

Коэффициент теплоотдачи от дыма к насадке равен сумме лучистой $α_{д.л}$ и конвективной $α_{д.к}$ составляющих: $α_д = α_{д.л} + α_{д.к}$. Расчет $α_{д.л}$ выполняют по формуле В. Г. Лисиенко, учитывающей селективность излучения дыма и насадки [27]:

$$α_{д.л} = \frac{C_0 α''_н}{\frac{1}{ε''_д} + \frac{1}{ε''_н} - 1} \frac{\left[\frac{α''_д}{α''_н}\left(\frac{\overline{T}_д}{100}\right)^4 - \left(\frac{\overline{T}_н}{100}\right)^4\right]}{\overline{T}_д - \overline{T}_н}, \quad (8)$$

где C_0 — коэффициент излучения абсолютно черного тела, C_0 = 5,67 Вт/(м²·К⁴); $ε''_д$ и $ε''_н$ — степень черноты дыма и материала насадки в области поглощающих полос спектра излучения смеси (CO_2 + H_2O) соответственно, $ε''_д = \frac{ε_д}{α''_д}$ и $ε''_н$ = 0,8; $ε_д$ — степень черноты дыма; $\overline{T}_д$ и $\overline{T}_н$ — средняя температура дыма и насадки соответственно, К, $\overline{T}_д = \overline{t}_д + 273$ и $\overline{T}_н = \overline{t}_н + 273$; $α''_д$ и $α''_н$ — доля излучения абсолютно черного тела в области поглощающих полос спектра излучения дыма при средних температурах дыма $\overline{t}_д$ и насадки $\overline{t}_н$ соответственно.

В интервале 400–1800 °С α" = 0,853 – – 0,00025$\overline{t}$, где $\overline{t}$ — $\overline{t}_д$ и $\overline{t}_н$. Здесь $\overline{t}_д = 0{,}5(t'_д + t''_д)$ и $\overline{t}_н = 0{,}5(\overline{t}_д + \overline{t}_в)$, где $\overline{t}_в$ — средняя температура воздуха, °С, $\overline{t}_в = 0{,}5(t'_в + t''_в)$.

Степень черноты дымовых газов находят по формуле

$$ε_д = 1 - \exp[-k_{осл}(p_{CO_2} + p_{H_2O})l_{эф}], \quad (9)$$

где $k_{осл}$ — коэффициент ослабления газовой среды, м⁻¹; p_{CO_2} и p_{H_2O} — парциальное давление CO_2 и H_2O соответственно, Па; CO_2, H_2O — компоненты дыма, об. %; $l_{эф}$ — эффективная длина луча, м.

В формуле (9) $p_{CO_2} = (0{,}01CO_2)p_0$, $p_{H_2O} = (0{,}01H_2O)p_0$ и $l_{эф} = \frac{3{,}6(1-υ)}{f_1}$, где p_0 — давление газа при н. ф. у. (нормальные физические условия), Па, p_0 = 101325.

Коэффициент ослабления определяют по формуле А. М. Гурвича и В. В. Митора:

$$k_{осл} = \frac{0{,}8 + 1{,}6\cdot10^{-5}p_{H_2O}}{\sqrt{\left(p_{CO_2} + p_{H_2O}\right)\cdot10^{-5}l_{эф}}}\left[1 - 0{,}38\left(\frac{\overline{T}_д}{1000}\right)\right]. \quad (10)$$

Коэффициенты конвективного обмена $α_к$ и $α_в$ находят из выражения для числа Нуссельта, для расчета которого используют критериальное уравнение [28]:

$$Nu = 11 + 0{,}00682Re, \quad (11)$$

где Nu — число Нуссельта, $Nu = \frac{α_к d_э}{λ}$; Re — число Рейнольдса, $Re = \frac{wd_э}{ν}$; w — действительная скорость дыма (воздуха), м/с; $ν$ — кинематическая вязкость дыма (воздуха), м²/с; λ — теплопроводность дыма (воздуха), Вт/(м·К); $d_э$ — эквивалентный диаметр проходного сечения насадки, м, $d_э = \frac{4F_н}{П_н}$; $F_н$ и $П_н$ — площадь и периметр, м² и м, соответственно.

Теплофизические свойства дыма, воздуха и насадки рассчитаны при температурах $\overline{t}_д$, $\overline{t}_в$ и $\overline{t}_н$ в выделенных участках насадки. Скорость дыма при н. ф. у. на входе в верхнюю часть насадки задана равной $w^{верх}_{0.д} = 0{,}3$ м/с. Скорость дыма на входе в нижнюю часть насадки определена по выражению

$$w^{низ}_{0.д} = \frac{V'_{д.низ}}{ω_{низ}} = \frac{V'_{д.низ}w^{верх}_{0.д}}{V'_{д.верх}} = \frac{4{,}944\cdot0{,}3}{4{,}824} = 0{,}3075.$$

Расчет скорости дыма и воздуха:

$$w_{д.верх} = w^{верх}_{0.д}\left(1 + β\overline{t_{д.верх}}\right),\ w_{д.низ} = w^{низ}_{0.д}\left(1 + β\overline{t_{д.низ}}\right),$$

$$w_{0.в}^{верх} = \frac{V_в}{V'_{д.верх}} w_{0.д}^{верх},\ w_{в.верх} = w_{0.в}^{верх} \frac{p_0}{p_в}\left(1 + \beta\overline{t_{в.верх}}\right),$$

$$w_{0.в}^{низ} = \frac{V_в}{V'_{д.низ}} w_{0.д}^{низ},\ w_{в.низ} = w_{0.в}^{низ} \frac{p_0}{p_в}\left(1 + \beta\overline{t_{в.низ}}\right),$$

где β — коэффициент объемного термического расширения, °C^{-1}, β = 1/273; $w_{0.в}^{верх}$ и $w_{0.в}^{низ}$ — скорость воздуха при н. ф. у. на входе в верхний и нижний участки насадки, м/с; $p_в$ — абсолютное давление воздуха, Па, $p_в = p_0 + p_{изб}$; $p_{изб}$ — избыточное давление вентиляторного воздуха, Па, $p_{изб}$ = 2000 Па.

Расчеты регенератора выполнены для девяти вариантов (I–IX, табл. 3) сочетания блоков типа TL (верх насадки) и TG (низ насадки). Все сочетания блоков характеризуются равным эквивалентным диаметром проходного сечения $d_{эк}$ и неравными значениями остальных расчетных параметров. Если различие в удельной поверхности нагрева f_1 обусловлено формой блоков TL и TG, то различие в удельном объеме υ является результатом неравенства их объемов. Например, объем блока TL 14/15 и TG 14/15 равен 3,11 и 3,61 дм^3 соответственно. Количество блоков в 1 м^3 составляет 102,9. Таким образом, удельный объем блоков равен 0,320 и 0,371 м^3/м^3 соответственно. Параметры $S_э$ и $l_{эф}$ определяются величинами υ и f_1, поэтому они имеют разные значения для верха и низа насадки.

Геометрические размеры насадки не входят в уравнения (7)–(11). Их влияние на радиационный и конвективный теплообмен в насадке, а также на суммарный коэффициент теплопередачи проявляется через расчетные параметры $l_{эф}$, $d_{эк}$ и $S_э$. Эффективную длину луча учитывают в уравнениях, предназначенных для расчета коэффициента ослабления газовой среды и степени черноты дымовых газов. Из выражения (10) следует, что возрастание $l_{эф}$ приводит к уменьшению $k_{осл}$, следствием чего является повышение степени черноты дыма и коэффициента радиационной теплоотдачи (рис. 3). Наименьшее значение $\alpha_{д.л}$, равное 50,22 Вт/(м^2·К), соответствует блоку TL 120 (a = 120 мм), наибольшее $\alpha_{д.л}$, равное 59,93 Вт/(м^2·К), — блоку TL 17/175 (a = 170 мм).

Из табл. 1 следует, что изменение эквивалентного диаметра дымоходного блока пропорционально размеру его проходного сечения (ячейки). Из выражения для числа Нуссельта видно, что чем меньше $d_{эк}$, тем больше коэффициент конвективной теплоотдачи в насадке в период ее нагрева $\alpha_{д.к}$ и охлаждения $\alpha_в$ (рис. 4). Например, для блока TL 120 $\alpha_{д.к}$ = 18,18 Вт/(м^2·К) и $\alpha_в$ = 11,68 Вт/(м^2·К), для блока TL 17/175 $\alpha_{д.к}$ = 14,64 Вт/(м^2·К) и $\alpha_в$ = 9,38 Вт/(м^2·К). Высокими параметрами конвективной теплоотдачи объясняются наибольшие значения $K_Σ$ при использовании дымоходных блоков с размером ячейки 120 и 142 мм: 11,41 и 10,47 кДж/(м^2·К) соответственно (см. табл. 3).

Зависимость суммарного коэффициента теплопередачи от эффективной полутолщины блока не является очевидной. Величина $S_э$ влияет на термическое сопротивление насадки $\left(\frac{2S_э}{\lambda_н}\right)$ и ее аккумулирующую способность $(S_э \rho_н c_н)^{-1}$. Из уравнения (7) следует, что указанные комплексы оказывают разнонаправленное действие на суммарный коэффициент теплопередачи. При этом уменьшение $S_э$ приводит к увеличению $K_Σ$.

Таблица 3. **Результаты расчета регенератора**

Вариант	Тип насадки	Параметр*						
		$Re_д$	$\alpha_д$, Вт/(м^2·К)	$\alpha_в$, Вт/(м^2·К)	$K_Σ$, кДж/(м^2·К)	$F_н$, м^2	$V_н$, м^3	$M_н$, т
Верх насадки								
I	TL 120	886,0	68,40	11,68	11,41	1731,2	94,6	108,2
II	TL 14/15	1056,1	70,91	10,45	10,47	1885,4	112,9	109,1
III	TL 15/15	1105,7	69,53	10,16	10,24	1929,7	102,1	79,9
IV	TL 17/15	1268,7	73,39	9,38	9,60	2058,0	137,2	117,7
V	TL 14/175	1056,1	68,41	10,45	10,41	1897,4	114,3	128,8
VI	TL 15/175	1105,7	71,81	10,16	10,27	1923,8	112,5	90,4
VII	TL 17/175	1268,7	74,57	9,38	9,60	2057,6	144,9	127,8
VIII	TLW 14/175	1056,1	68,41	10,45	10,45	1740,7	100,0	92,1
IX	TL 150/175	1127,0	71,73	10,05	10,14	1947,8	122,5	116,5
Низ насадки								
I	TG 120	1217,8	34,01	9,26	8,26	4262,2	247,8	337,2
II	TG 14/15	1452,0	34,55	8,40	7,72	4389,2	288,8	332,1
III	TG 15/15	1520,3	33,88	8,19	7,60	4630,1	266,1	244,2
IV	TG 17/15	1744,4	35,12	7,64	7,19	4897,0	352,3	367,0
V	TG 14/175	1452,0	33,80	8,40	7,69	4580,8	288,1	333,1
VI	TG 15/175	1520,3	34,79	8,19	7,64	4610,4	271,2	252,2
VII	TG 17/175	1744,4	35,59	7,64	7,20	4887,2	351,6	368,4
VIII	TG 14/175	1452,0	33,80	8,40	7,69	4580,8	288,1	333,1
IX	TG 150/175	1549,0	34,72	8,11	7,53	4678,6	307,8	337,8

* Обозначение параметров см. в тексте.

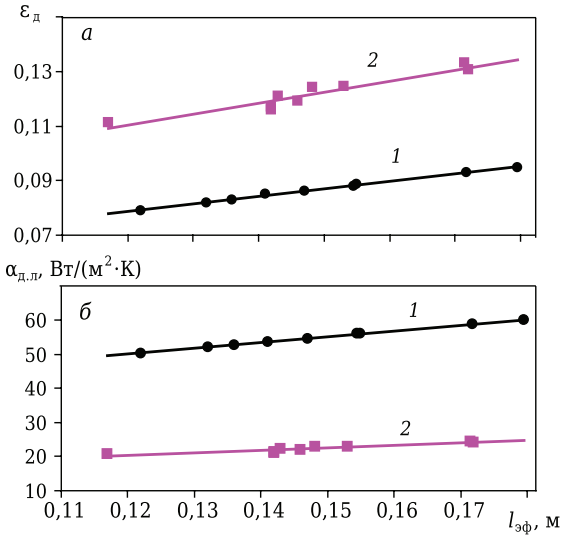


Рис. 3. Влияние эффективной длины луча $l_{эф}$ на степень черноты дыма $\varepsilon_д$ (*а*) и коэффициент лучистой теплоотдачи дыма $\alpha_{д.л}$ (*б*): *1* — верх насадки; *2* — низ насадки

В целом можно констатировать, что изменение расчетных параметров $l_{эф}$, $d_{эк}$ и $S_э$ оказывает неоднозначное влияние на суммарный коэффициент теплопередачи. Опосредованная связь K_Σ с геометрическими размерами дымоходных блоков затрудняет выполнение сравнительной оценки их эффективности. Как отмечалось выше, для этих целей следует использовать расчетные параметры f_1 и $S_э$ (или υ), которые являются наиболее представительными характеристиками конструкции дымоходных блоков.

На наш взгляд, определенный прикладной интерес представляют графические интерпретации выражений (1) и (2). При их построении использованы результаты расчета площади нагрева насадки для девяти вариантов сочетания блоков TL и TG (см. табл. 3). Рис. 5 показывает характер взаимосвязи между объемом насадки и удельной поверхностью нагрева, а рис. 6 — зависимость массы насадки от эффективной полутолщины блока. Приведенные зависимости показывают: чем больше удельная поверхность нагрева и меньше эффективная полутолщина дымоходного блока, тем выше его эксплуатационная ценность. Меньшее значение объема насадки позволяет минимизировать габаритные размеры регенератора и расход материалов на ограждающую кладку. Небольшая масса насадки предопределяет меньшие расходы на ее изготовление. Из рассмотренных типоразмеров изделий для верха насадки наибольшее значение f_1 = 18,9 м^2/м^3 и наименьшее значение $S_э$ = 0,0137 м (υ = = 0,259 м^3/м^3) имеют блоки TL 15/15. Для низа насадки предпочтительны блоки TG 15/15 (f_1 = = 17,4 м^2/м^3, $S_э$ = 0,0170 м, υ = 0,296 м^3/м^3).

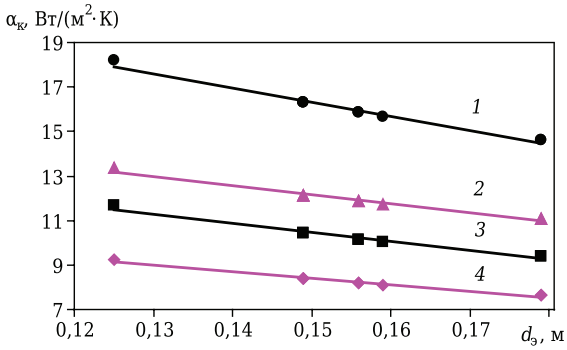


Рис. 4. Влияние эквивалентного диаметра насадки $d_э$ на коэффициент конвективной теплоотдачи $\alpha_к$ дыма (*1*, *3*) и воздуха (*2*, *4*): *1*, *2* — верх насадки; *3*, *4* — низ насадки

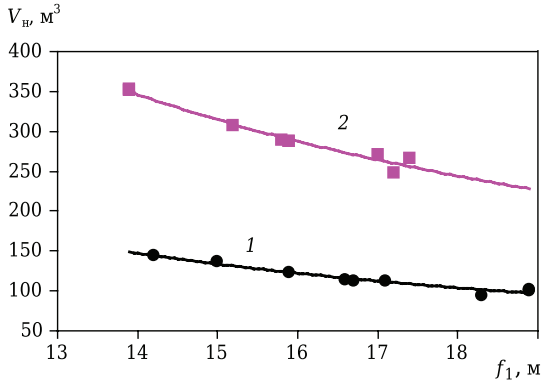


Рис. 5. Влияние удельной поверхности нагрева f_1 на объем насадки в регенераторе $V_н$: *1* — верх насадки; *2* — низ насадки

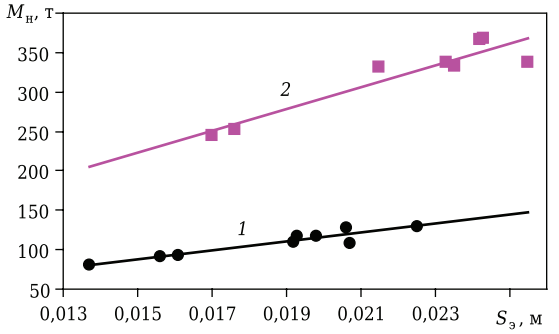


Рис. 6. Влияние эффективной полутолщины стенки блока $S_э$ на массу насадки в регенераторе $M_н$: *1* — верх насадки; *2* — низ насадки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в статье результаты исследований представляют несомненный интерес для проектирования регенераторов стекловаренных печей. Они позволяют сделать обоснованный выбор дымоходных блоков для верха и низа насадки. Этот вывод хорошо иллюстрируется следующим примером.

В публикации [9] декларируется инновационная эффективность насадки, выполненной блоками HS170, конструкция которых аналогична

блокам TG 17/15 (см. табл. 1). В заданных условиях расчета регенератора насадка, выполненная из TG 17/15, характеризуется объемом 352,3 м^3 и массой 367,0 т, что на 32,4 и 50,3 % превышает параметры насадки из блоков TG 15/15. Однако приведенные результаты свидетельствуют о некорректности выводов, сделанных в публикации [9], и в то же время подтверждают актуальность выполненных исследований и прикладную ценность полученных результатов.

Библиографический список

1. ***Dzyuzer, V. Ya.*** Methods for increasing the energy-efficiency of glass furnaces / *V. Ya. Dzyuzer* // Glass Ceram. — 2012. — Vol. 69, № 1/2. — P. 12–15.

2. ***Beerkens, R.*** Energy efficiency benchmarking of glass furnaces / *R. Beerkens, H. Limpt* // 62th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2008. — Vol. 23, Issue 1. — P. 93–105.

3. ***Дзюзер, В. Я.*** Анализ эффективности регенерации теплоты в стекловаренной печи / *В. Я. Дзюзер, Ю. И. Гизатуллина* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2021. — № 7/8. — С. 22–27.

4. ***Schaller, S.*** Lower CO_2 emissions with type 8 cruciforms — Industrial feedback / *S. Schaller, E. Lopez, I. Cabodi* [et al.] // Glass International. — 2020. — № 10. — P. 91–104.

5. ***Dzyuzer, V. Ya.*** Fume heat recovery efficiency in high-capacity glassmaking furnaces / *V. Ya. Dzyuzer, S. A. Minin, K. V. Alikina* // Glass Ceram. — 2017. — Vol. 74, № 5/6. — P. 165–168.

6. ***Гордон Я. М.*** Теплотехнические расчеты металлургических печей : 3-е изд. / *Я. М. Гордон, Б. Ф. Зобнин, М. Д. Казяев* [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 368 с.

7. ***Sardeshpande, V.*** Performance analysis for glass furnace regenerator / *V. Sardeshpande, R. Anthony, U. N. Gaitonde, R. Banerjee* // Applied Energy. — 2011. — Vol. 88, Issue 12. — P. 4451–4458.

8. ***Wołkowycki, G.*** Experimental results on the fixed matrix regenerator effectiveness for a glass stove furnace / *G. Wolkowycki* // Heat Transfer Engineering. — 2015. — Vol. 37, № 6. — P. 591–602.

9. ***Wolkowycki, G.*** Effectiveness of high temperature innovative geometry fixed ceramic matrix regenerators used in glass furnaces / *G. Wolkowycki* // Archives of Thermodynamics. — 2016. — Vol. 37, № 1. — P. 113–126.

10. ***Le Chevalier, D.*** New cruciform solutions to upgrade your regenerator / *D. Le Chevalier, I. Cabodi, O. Citti* [et al.] // Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2012. — Vol. 33. — P. 91–104.

11. ***Zarrinehkafsh, M. T.*** Simulation of fixed bed regenerative heat exchangers for flue gas heat recovery / *M. T. Zarrinehkafsh, S. M. Sadrameli* // Appl. Therm. Eng. — 2004. — Vol. 24, № 2/3. — P. 373–382.

12. ***Sadrameli, S. M.*** Mathematical models for the simulation of thermal regenerators: a state-of-the-art review / *S. M. Sadrameli* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2016. — Vol. 58. — P. 462–476.

13. ***Habibi, Z.*** Regenerator design study combining numerical simulations and statistical tools / *Z. Habibi, F. Bioul* // 14th Int. Seminar on Furnace Design — Operation & Process Simulation. — Belgium : AGC Glass Europe – Technovation Center, 2017. — 28 p.

14. ***Zhang, H.*** Numerical study on heat transfer and energy storage in a glass furnace regenerator / *H. Zhang, Q. Huang, C. Hu, Q. Lin* // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 1–10.

15. ***Cravelo, C.*** CFD based approach for the simulation of gas recirculation systems in regenerative chambers for glass production plants consistent with functional details found in real geometries / *C. Cravero, D. Domenico, P. Leutcha* // TECNICA ITALIANA — Italian Journal of Engineering Science. — 2020. — Vol. 64, № 2–4. — P. 239–243.

16. ***Cravero, C.*** Numerical simulation of regenerative chambers for glass production plants with a non-equilibrium heat transfer model / *C. Cravero, D. Marsano* // Wseas Transactions on Mass Transfer. — 2017. — Vol. 12. — P. 21–29.

17. ***Basso, D.*** CFD analysis of regenerative chambers for energy efficiency improvement in glass production plants / *D. Basso, C. Cravero, A. P. Reverberi, B. Fabiano* // Energies. — 2015. — Vol. 8, № 8. — P. 8945–8961.

18. ***Yu, J.*** Study on performance of the ball packed-bed regenerator: experiments and simulation / *J. Yu, M. Zhang, W. Fan* [et al.] // Appl. Therm. Eng. — 2002. — Vol. 22. — P. 641–651.

19. ***Scheiblechner, G.*** Veitscher chimney type and checkers block packing methods for glass tank regenerator / *G. Scheiblechner* // Glass Technol. — 1982. — Vol. 23, № 5. — P. 223–229.

20. ***Попов, О. Н.*** Рациональное использование огнеупоров и оптимальные конструкции насадочных изделий для регенераторов стекловаренных печей / *О. Н. Попов* // Стекло и керамика. — 2002. — № 10. — С. 9–11.

21. ***Scheiblechner, G.*** Chimney type checker block packing and latest developments in checkerwork design / *G. Scheiblechner* // Proceedings of the 44th Conference on Glass Problems: Engineering and Science Proceedings. — 2008. — Vol. 5, № 1/2. — P. 34–48.

22. Brochure RHI Magnesit. Innored — Innovative Regenerator: http://www.rhimagnesita.com.

23. ***Zanoli, A.*** Experimental studies of thermal performance of various cruciform regenerator packing / *A. Zanoli, W. D. Leahy, R. Vidil, D. Lagarenne* // Glass Technol. — 1991. — Vol. 32, № 5. — P. 157–162.

24. ***Bourdonnais, S.*** Glass furnaces regenerators. Performance and optimization for energy savings / *S. Bourdonnais*. — Bali : September 17th 2013. — 37 p.

25. ***Bei, R.*** Postmortem analysis of magnesia and magnesia zircon checkers after one campaign in a soda-lime glass melting furnace / *R. Bei, M. Geith, C. Majcenovic, B. Krenzer, U. Körner* // RHI Bulletin. — 2014. — № 2. — P. 31–37.

26. ***Dzyuzer, V. Ya.*** Boundary conditions for calculating the regenerator and checker brickwork in a glassmaking furnace / *V. Ya. Dzyuzer* // Glass Ceram. — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 241–244.

27. ***Лисиенко, В. Г.*** Интенсификация процессов теплообмена в пламенных печах / *В. Г. Лисиенко*. — М. : Металлургия, 1979. — 224 с.

28. ***Schmalenbach, B.*** Einfuss von Gasgeschwindigkeit und Strömungsverhalten auf den Thermlachen Wirkungsgrad von Regenerativkammern / *B. Schmalenbach* // XXVIII International Colloquium on Refractories, Aachen, 1985. — S. 248–262. ■

Получено 04.04.22
© В. Я. Дзюзер, 2022 г.

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

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 549.514.51:53.072.4]:621.74.045

ВЯЗКОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ИЗ ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Проведено исследование вязкости суспензий, применяемых при литье по выплавляемым моделям, как одного из самых важных свойств. Представлены результаты измерений вязкости суспензии на основе этилсиликата и плавленого кварца разных фирм-производителей. В ходе работы сделаны выводы о необходимости проведения входного контроля суспензий на литейных предприятиях.

Ключевые слова: *литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), плавленый кварц, вязкость суспензий, огнеупорный наполнитель, гранулометрический состав.*

Один из распространенных методов литья, позволяющих получать тонкостенные отливки высокой точности практически из любых сплавов с минимальным припуском на механическую обработку, — метод литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) [1]. Этот метод характеризуется длинной технологической цепочкой создания литейной формы, которая состоит из циклических процессов окунания в суспензию и обсыпания восковой модели армирующим наполнителем послойно [2]. Всего на модельном блоке наращивается от 4 до 20 слоев в зависимости от массы отливки. Этот процесс чувствителен к таким факторам, как условия смачивания поверхности модели суспензией и ее вязкость.

В настоящее время при ЛВМ используются синтетические формообразующие материалы, обладающие низким ТКЛР и повышенной инертностью к расплаву металла. Один из самых распространенных синтетических материалов, используемых при ЛВМ для изготовления формы, является плавленый кварц, представленный на российском рынке предприятиями «Родонит» (Санкт-Петербург) [3], «Кефрон» (Екатеринбург) [4], «Динур» (г. Первоуральск) [5].

В настоящей работе изучена вязкость суспензии на основе этилсиликата (ЭТС-40) и плавленого кварца. Вязкость суспензии должна находиться в таком интервале, чтобы она не стекала с модели и в то же время хорошо растекалась по ее поверхности для получения однородного слоя [2]. Для измерения вязкости суспензии на производстве обычно используется воронка Форда ВЗ-4 [6]. Чтобы измерения были приближены к условиям производства, при исследовании был использован этот же прибор.

На рис. 1 показаны результаты измерений вязкости суспензии на основе ЭТС-40 и плав-

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

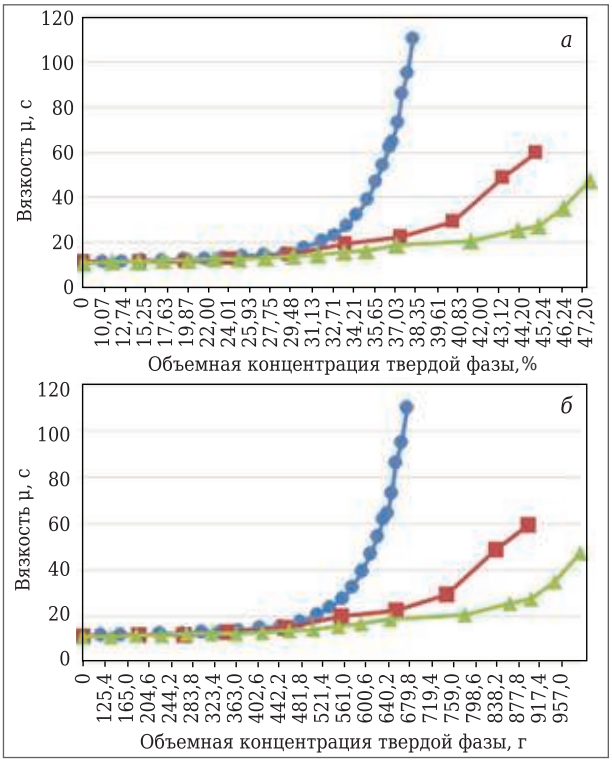


Рис. 1. Зависимость вязкости суспензии от количества в ней твердой фазы — плавленого кварца разных производителей: ● — ООО «Родонит»; ■ — ООО «Кефрон»; ▲ — АО «Динур»

леного кварца. Видно, что для получения одних и тех же показателей вязкости суспензии необходимо использовать разное количество наполнителя. Если сравнивать показатели по расходу плавленого кварца производства «Родонит» и «Динур», то различие практически в 2 раза. Это значит, что для получения суспензии вязкостью 40 с необходимо затратить соответственно 590 и 970 г плавленого кварца, что может сильно удорожить производство литейной формы.

Анализ гранулометрического состава, выполненный на лазерном дифракционном анализаторе SALD-2201 (Shimadzu), показал, что доля мелких фракций в плавленом кварце производства «Динур» значительно больше, чем в плавленом кварце производства «Родонит» (рис. 2).

Это приводит к росту суммарной удельной поверхности частиц плавленого кварца производства «Динур», а следовательно, и к значительной разнице в вязкости суспензий из плавленого кварца производства «Динур» и «Родонит».

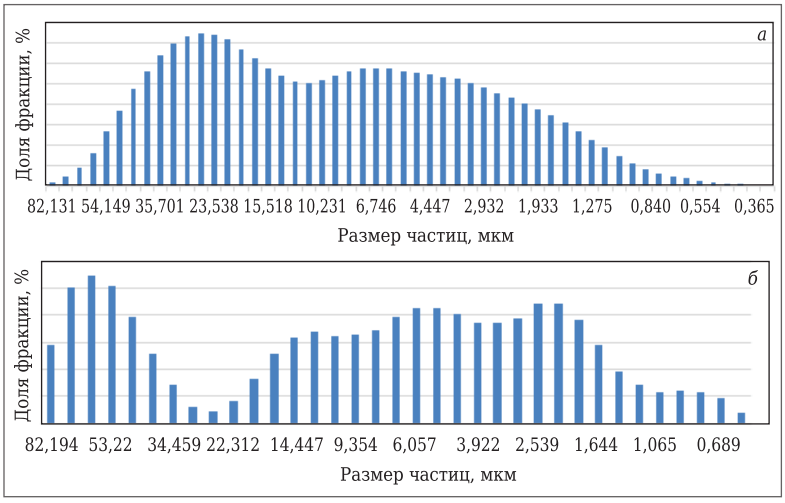


Рис. 2. Гранулометрический состав порошков плавленого кварца производства «Родонит» (*а*) и «Динур» (*б*)

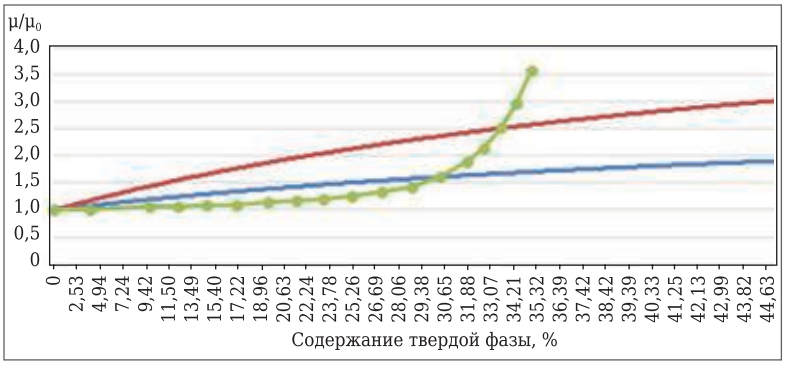


Рис. 3. Сравнение расчетной вязкости суспензии (▬, ▬) с экспериментальной (●) по уравнению Джеффри для вытянутых сфероидов с ν = = 2,010 (▬) и ν = 4,485 (▬)

Графики зависимости вязкости суспензии от объемной концентрации твердой фазы имеют сложный характер и состоят из линейных и экспоненциальных отрезков кривых (см. рис. 1). Это значит, что при введении твердой фазы в связующее вязкость суспензии будет резко расти только после достижения определенной концентрации. До концентрации 28–30 % для всех порошков график зависимости вязкости суспензии от объемной концентрации твердой фазы достаточно хорошо описывается уравнением Эйнштейна [7]:

$$\mu = \mu_0 (1 + k\varphi), \quad (1)$$

где μ — вязкость системы; μ_0 — вязкость чистого растворителя; k — коэффициент, характеризующий форму частиц; φ — объемная доля частиц дисперсной фазы.

Величина k, согласно Эйнштейну, варьируется в диапазоне от 1 до 2,5. Близкие значения вязкости неплохо описываются также уравнением Джеффри (2), которое во многом схоже с уравнением (1), но применимо к частицам в форме сфероидов (рис. 3):

$$\mu / \mu_0 = 1 + \nu\varphi, \quad (2)$$

где ν — множитель, зависящий от геометрии сфероида.

Как видно из рис. 1 и 3, при концентрации твердой фазы более 25 % уравнения Эйнштейна (1) и Джеффри (2) не работают, что, по-видимому, связано с взаимодействием между частицами, обладающими сложной осколочной формой. Чтобы определить форму зерен, был проведен анализ порошков плавленого кварца, используемых при создании суспензии, с помощью электронного растрового микроскопа высокого разрешения Scios 2 LoVac фирмы Termo Fisher (рис. 4). Как видно из рис. 4, частицы плавленого кварца всех производителей далеки от шарообразной формы, заложенной в уравнении Эйнштейна (1) и сфероидов в уравнении Джеффри (2). Однако при низкой концентрации частиц, когда отсутствует взаимодействие между ними, это незначительно сказывается на разнице между расчетными и экспериментальными значениями. При высоких концентрациях частиц (> 25 %) влияние формы частиц на вязкость суспензии, как видно из рис. 1, становится более существенным. Это объясняется, по-видимому, взаимодействием

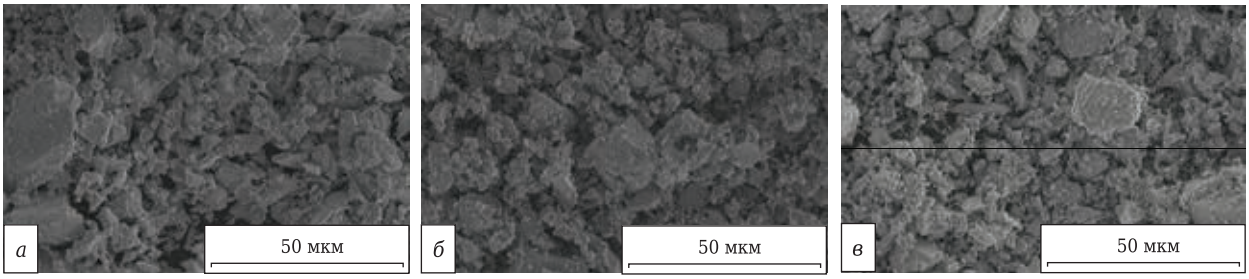


Рис. 4. Плавленый кварц производства «Родонит» (*а*), «Кефрон» (*б*) и «Динур» (*в*)

частиц между собой, которое, в свою очередь, зависит от их конфигурации и удельной поверхности.

Попытки рассчитать вязкость суспензии с учетом взаимодействия частиц по уравнениям Дж. Хаппеля (3), предложенным в публикации [8], не позволили получить близкие совпадения опытных и расчетных значений (рис. 5), так как в теории Хаппеля заложены простые формы частиц суспензии, близкие к шару:

$$\mu / \mu_0 = 1 + 5{,}5\psi\varphi, \qquad (3)$$

где ψ — фактор взаимодействия.

Поэтому для суспензий при ЛВМ в случае использования плавленого кварца разных производителей в обязательном порядке необходимо проводить входной контроль, в котором главную роль должны играть определение вязкости суспензии, а затем выбор концентрации суспензии для тех или иных целей. К сожалению, в литейных цехах такой контроль практически не

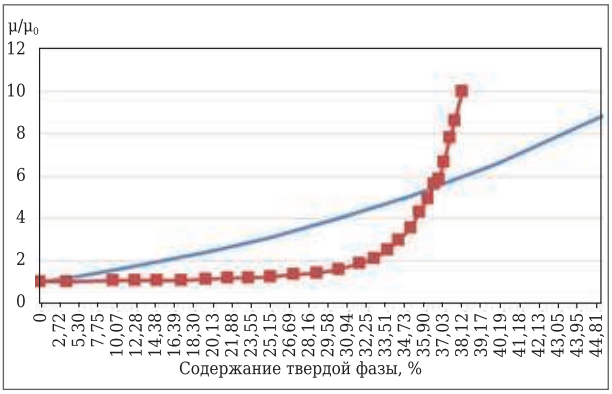


Рис. 5. Сравнение расчетной вязкости суспензии (▬) и экспериментальной (■) по уравнению Дж. Хаппеля

применяется и при смене производителя плавленого кварца (что часто происходит в нынешней ситуации) может привести к большому количеству брака отливок из-за нестабильности литейной формы.

Библиографический список

1. ***Дошкарж, И.*** Производство точных отливок : пер. с чеш. / *И. Дошкарж, М. Гоушть, М. Павелка.* — М. : Машиностроение, 1979. — 296 с.

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

3. Плавленый кварц фирмы ООО «Родонит» [Электронный ресурс]. — URL: http://www.rodonit.spb.ru/materialy/plavlenyj-kvarts.html.

4. Плавленый кварц фирмы ООО «Кефрон» [Электронный ресурс]. — URL: http://www.kefron.ru/plavlennyy_kvarc.

5. ОАО «Первоуральский динасовый завод» [Электронный ресурс]. — URL: http://www.dinur.ru/.

6. ГОСТ 9070–75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. — М. : Изд-во стандартов, 1975. — 11 с.

7. ***Einstein, A.*** Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen / *A. Einstein* // Annalen der Physik. — 1905. — Bd 322, № 8. — S. 549–560.

8. ***Хаппель, Дж.*** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / *Дж. Хаппель, Г. Бреннер.* — М. : Мир, 1976. — 630 с. ■

Получено 28.03.22
© Я. А. Журавлёв, А. О. Овчинникова, Е. Л. Фурман, И. Е. Фурман, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка MMMM 2022 минерального сырья, металлов, металлургии, металлообработки в Дели, Индия

MINERALS METALS METALLURGY MATERIALS

13th International Exhibition and Conference on Minerals, Metals, Metallurgy & Materials

25–27 августа 2022 г. Нью-Дели, Индия

http://mmmm-expo.com/en-GB

К. т. н. **М. А. Трубицын** (✉), к. х. н. **Л. В. Фурда**, к. т. н. **Н. А. Воловичева** (✉), к. х. н. **М. Н. Устинова**

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, Россия

УДК 666.651.6:665.7.035.6].001.89

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ ДЕФЛОКУЛЯНТАМИ РАЗНОГО ТИПА

Представлены результаты сравнительного анализа диспергирующего действия российских и зарубежных дефлокулянтов на основе полифосфатов и поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ) на реологические свойства матричных систем высокоглиноземистого состава и их минеральных составляющих. Показано, что по дефлокулирущей способности отечественные ПКЭ не уступают аналогичным зарубежным продуктам и могут применяться для регулирования реологического поведения низкоцементных огнеупорных литейных масс.

Ключевые слова: *функциональные матричные смеси (ФМС), дефлокулянты, поликарбоксилатные эфиры (ПКЭ), текучесть, вязкость, коэффициент загустеваемости (КЗ), низкоцементные литейные массы.*

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы как за рубежом, так и в России широкое распространение получили теплотехнические низкоцементные огнеупорные литейные массы нового поколения — по принятой международной классификации LCC (low cement castable) [1, 2]. Такие массы содержат 1,0–2,5 мас. % CaO или от 4,0 до 9,0 % высокоглиноземистого цемента (ВГЦ).

С точки зрения материаловедения такие литейные массы можно рассматривать как гетерогенные бинарные композиционные материалы, в которых матричная система обладает свойством непрерывности и консолидирует в единое целое полифракционные зерна заполнителя. Отличительным признаком матричной системы является предельная объемная концентрация, достигаемая за счет плотной укладки полидисперсных частиц твердой фазы [3]. Матрица, составляющая 25–35 % композиционного материала, оказывает решающее влияние на реотехнологические и эксплуатационные свойства неформованных огнеупоров. Введение в состав матричных систем высокодисперсных минеральных частиц вызвало необходимость разработки и использования специальных диспергирующих агентов-дефлокулянтов, чтобы обеспечить необходимую технологическую подвижность смесей с одновременным уменьшением количества воды.

Основными дефлокулянтами, широко применяющимися в настоящее время для огнеупорных литейных систем, являются полифосфаты [4–7], полиакрилаты [5, 8–11], поликарбоксилатные эфиры (ПКЭ) [4, 5, 8–11], диспергирующие оксиды алюминия [12, 13] и их комбинации. В ряду полифосфатов наиболее распространенными являются гексаметафосфат натрия (ГМФ) $Na_6[(PO_3)_6]$ и триполифосфат натрия (ТПФ) $Na_5P_3O_{10}$. Полифосфатные анионы хорошо адсорбируются частицами с отрицательно заряженной поверхностью, повышая величину заряда, что обеспечивает электростатический механизм диспергации. Однако при повышенной температуре в щелочной среде происходит образование ортофосфатов, что приводит к увеличению вязкости литейных масс с течением времени [14].

Полиакрилаты натрия (ПАН) представляют собой группу органических дефлокулянтов, имеющих общую формулу $[-CH_2-CR(COONa)-]_n$ и молекулярную массу от 1000 до 20000. Дефлокулирующее действие полиакрилатов зависит от длины и природы радикала *R* [14, 15]. ПКЭ имеют гребенчатую структуру и состоят из основной поликарбоксильной цепи, а также боковых полиэфирных цепочек (рис. 1). Присутствие ионного заряда основной цепи необходимо для адсорбции поликарбоксилата на поверхности минеральных частиц и создания электростатического эффек-

✉
М. А. Трубицын
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Н. А. Воловичева
E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

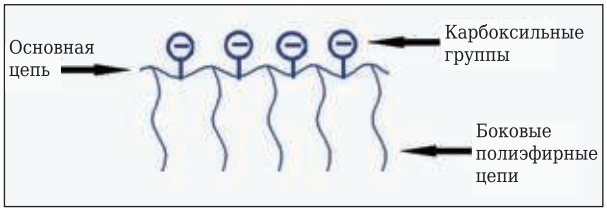


Рис. 1. Схема фрагмента макромолекулы ПКЭ

та, а боковые цепочки макромолекулы полимера обеспечивают стерический эффект диспергирования. Эффективность дисперсантов на основе ПКЭ зависит от плотности заряда основной цепи, а также от химической структуры, длины и количества боковых цепочек [14].

В огнеупорной отрасли ПКЭ различных торговых марок уже нашли широкое применение при изготовлении высококачественных литейных огнеупорных масс разного назначения. Однако российские потребители в основном используют поликарбоксилатные дефлокулянты зарубежного производства, например Castament FS20, FS30, FS40 и FS60 компании BASF (Германия), Peramin® Al 200 и Peramin® Al 300 компании Kerneos (Франция). Вместе с тем в России предлагается достаточный ассортимент отечественных поликарбоксилатных дисперсантов, аналогичных зарубежным продуктам [16].

Цель настоящей работы — сравнительный анализ эффективности диспергирующего действия добавок на основе полифосфатов и ПКЭ на реологические свойства функциональных матричных систем высокоглиноземистого состава и их минеральных составляющих.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления модельных функциональных матричных смесей (ФМС) использовали субмикронный активированный α-оксид алюминия (СМАЛОКС-А) и модифицированный высокоглиноземистый цемент (МВГЦ). СМАЛОКС-А получали методом сухого помола из высокоглиноземистого сырья в α-форме [17], МВГЦ готовили измельчением высокоглиноземистого клинкера, полученного обжигом порошковой смеси $CaCO_3$ и Al_2O_3 при 1450 °С [18].

Физико-химические характеристики исходных компонентов ФМС изучали методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG, FEI, Нидерланды) и рентгенофазового анализа (дифрактометр Ultima IV, Rigaku, Япония). Химический состав материалов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-ионного растрового микроскопа Quanta 200 3D, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX. Гранулометрический состав определяли на анализаторе размеров частиц Microtrac S3500 (Microtrac Inc., США) методом лазерной дифракции. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду (для СМАЛОКС-А) и этанол (для МВГЦ). Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота (автоматизированная установка TriStar II 3020, Micromeritics, США).

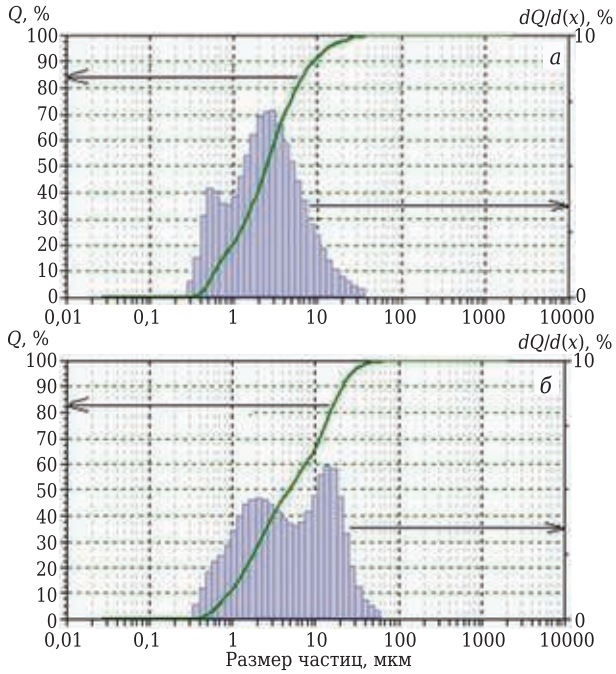


Рис. 2. Гранулометрический состав компонентов ФМС: *а* — СМАЛОКС-А; *б* — МВГЦ

СМАЛОКС-А представляет собой неагрегируемый белый порошок, хорошо распределяющийся в водной среде. На рис. 2, *а* показаны интегральная кривая и диаграмма распределения частиц СМАЛОКС-А. Установлено, что образец СМАЛОКС-А имеет выраженный бимодальный характер распределения частиц. Максимум первой моды находится в диапазоне 0,3–0,4 мкм, максимум второй моды фиксируется в интервале 2,0–3,0 мкм.

На СЭМ-снимках тонкодисперсного субмикронного активированного α-оксида алюминия (рис. 3, *а*, *б*) отчетливо дифференцируются два типа частиц, различающихся не только морфологией, но и размерами. Более крупные кристаллиты (3–4 мкм) имеют объемную призматическую форму. Второй тип частиц составляет субмикронную фракцию α-Al_2O_3 (<1 мкм) и представлен пластинками изометричной формы. Частицы обособлены; склонность к агрегации не наблюдается. Данные СЭМ (см. рис. 3, *а*, *б*) хорошо согласуются с результатами определения гранулометрического состава образца СМАЛОКС-А (см. рис. 2, *а*), подтверждающими бимодальный характер распределения частиц.

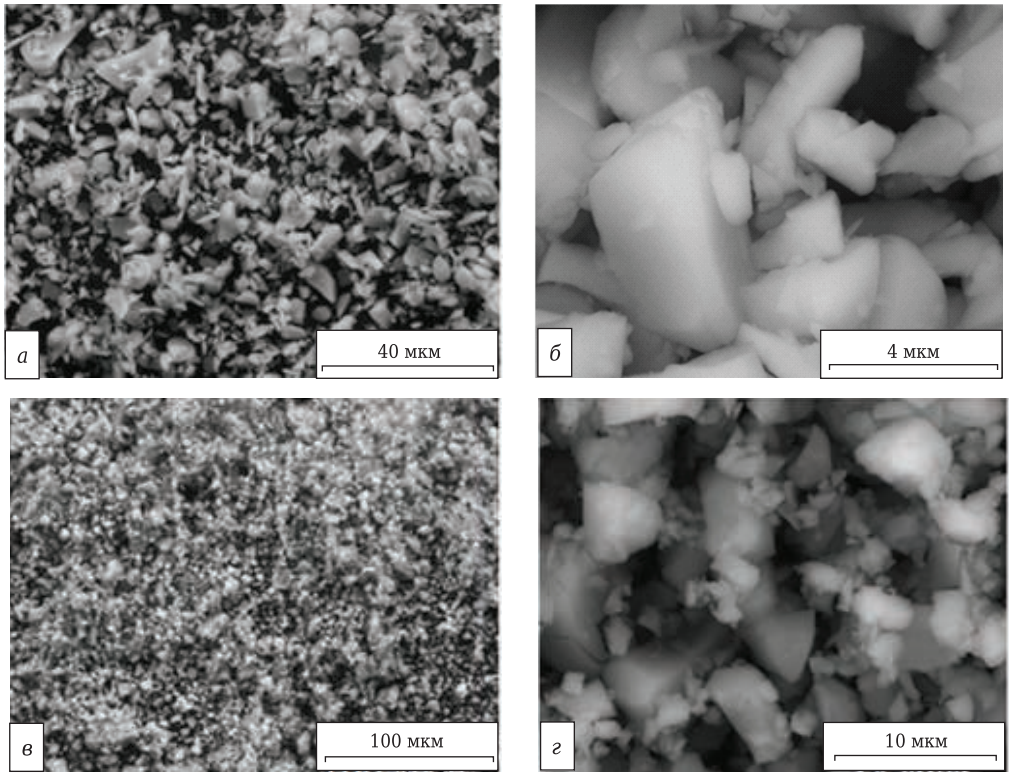


Рис. 3. СЭМ-снимки образцов СМАЛОКС-А (*а*, *б*) и МВГЦ (*в*, *г*)

На рис. 2, *б* показаны интегральная кривая и диаграмма распределения частиц для МВГЦ. Установлен бимодальный характер распределения частиц. Максимум первой моды соответствует 2,0 мкм, максимум второй моды фиксируется в интервале 10,0–11,0 мкм. Морфология зерен МВГЦ показана на рис. 3, *в*, *г*. Структуру образца высокоглиноземистого цемента образуют объемные, хорошо оформленные зерна изометричной формы, размер которых варьируется в диапазоне от 1,5 до 5,0 мкм (см. рис. 3, *в*, *г*). К особенностям морфологии частиц следует отнести присутствие остроугольных сколов, которые образуются в процессе помола. Присутствует также второй тип частиц, характеризующийся пластинообразной изометричной формой (размер от долей до 1,0 мкм). Характеристика СМАЛОКС-А и МВГЦ приведена в табл. 1.

Таблица 1. **Характеристика СМАЛОКС-А и МВГЦ**

Показатель	СМАЛОКС-А	МВГЦ
Химический состав, мас. %		
Al_2O_3	99,68	70,50
SiO_2	0,02	0,28
Fe_2O_3	0,03	0,15
CaO	0,02	27,85
TiO_2	–	0,12
Na_2O	0,12	0,17
Фазовый состав, мас. %		
α-Al_2O_3	Не менее 98	–
Моноалюминат $CaO{\cdot}Al_2O_3$)	–	65,0
Диалюминат ($CaO{\cdot}2Al_2O_3$)	–	35,0
Гранулометрический состав, мкм		
D_{20}	0,9	1,5
D_{50}	2,4	5,4
D_{90}	8,3	22,5
Субмикронная фракция (≤ 1 мкм), %	22,5	7,5
Текстурная характеристика:		
$S_{уд}$ (по БЭТ), м²/г	1,4	0,41

В качестве дефлокулянтов использовали два вида полифосфатов: ГМФ марки Budal Na 623 (Chemische Fabrik Budenheim KG, Германия) и ТПФ (предприятие «Альфахим плюс», Россия), а также лимонную кислоту квалификации х. ч. (предприятие «Реахим», Россия). Дефлокулянты на основе ПКЭ были предоставлены для испытаний ГК «Синтез ОКА». В табл. 2 приведены физико-химические показатели разных марок дефлокулянтов. Кроме того, в работе использовали зарубежные дефлокулянты на основе ПКЭ Peramin® AL 200 и Peramin® AL 300 (P-AL 200 и P-AL 300) в соотношении 1 : 1.

Количественный состав модельной функциональной матричной смеси, т. е. соотношение СМАЛОКС-А и МВГЦ, рассчитывали следующим образом. Содержание матрицы в огнеупорных литейных массах составляет 25–35 %, а крупных зерен заполнителя 65–75 %, т. е. в среднем 30 и 70 % соответственно [3, 19]. При этом среднее содержание ВГЦ в низкоцементных массах 6 %. Отсюда модельная ФМС с учетом вышеприведенных данных нами была принята в массовом соотношении СМАЛОКС-А : МВГЦ = 80 : 20.

Таблица 2. **Физико-химические показатели ПКЭ**

Марка ПКЭ (аббревиатура)	Содержание основного вещества, мас. %	Плотность, г/см^3, при 20 °С	Вязкость, сПз, при 20 °С	pH при 20 °С
Синтефлоу Мега 50 (М 50)	50±1,0	1,10±0,01	500±100	3,5±1,0
Синтефлоу Мега 52 (М 52)	50±1,0	1,10±0,01	450±100	3,5±1,0
Синтефлоу Мега 70 (М 70)	50±1,0	1,10±0,01	500±100	3,5±1,0
Синтефлоу ДУО 60 (ДУО 60)	50±1,0	1,10±0,01	500±100	3,5±1,0
Синтефлоу Сенситив 50 (С 50)	50±1,0	1,10±0,01	500±100	3,5±1,0
Синтефлоу ДМ 50 (ДМ 50)	95,0±1,0	350–450	Не более 5	5,0–7,0

Согласно литературным данным [6, 7, 11, 14], содержание полифосфатов в литейных массах составляет в среднем 0,03–0,05 %, что соответствует примерно 0,1 % массы матричной смеси. В настоящей работе дозировка полифосфатов принята равной 0,1 и 0,25 % массы ФМС. Во всех случаях в литейные массы добавляли лимонную кислоту ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) квалификации х. ч. в количестве 0,1 %.

Оптимальное количество ПКЭ в огнеупорных литейных массах согласно литературным данным составляет 0,10–0,15 %, что для матричной смеси соответствует примерно 0,34 мас. % [4, 5, 20]. В настоящем исследовании с учетом литературных данных и рекомендаций ГК «Синтез ОКА» приняты концентрации ПКЭ разных марок, приведенные ниже:

Марка ПКЭ (аббревиатура, см. табл. 2) Дозировка ПКЭ, %
М 50.....0,17 и 0,34
М 52.....0,17 и 0,34
М 70.....0,17 и 0,34
ДУО 60.....0,19 и 0,38
С 50.....0,21 и 0,42
ДМ 50.....0,17 и 0,34
P-AL 200 + P-AL 300.....0,17 и 0,34

Следует отметить, что дефлокулянты ДМ 50 (дегидратированная форма М 50) и P-AL 200 + P-AL 300 представляли собой сухие порошки, остальные — водные растворы ПКЭ.

Суспензии МВГЦ, СМАЛОКС-А и ФМС готовили следующим образом. Навески порошков, рассчитанные с учетом получения объема суспензии 120–150 см^3, переносили в пластиковый стакан на 300 см^3 и перемешивали в течение 1 мин. Далее добавляли требуемое количество раствора или порошка дефлокулянта и перемешивали 3 мин до получения гомогенной суспензии. При введении сухого дефлокулянта в матричную суспензию его заданное количество предварительно растирали с небольшой частью порошка ФМС или ее компонентов.

Текучесть литейных систем МВГЦ, СМАЛОКС-А и ФМС оценивали по времени истечения 100 мл суспензии на вискозиметре Энглера с выходным отверстием диаметром 5,4 мм. Перед испытанием суспензию перемешивали стеклянной палочкой, переливали в сосуд вискозиметра и выдерживали в состоянии покоя в течение 30 с. Затем открывали выпускное отверстие и по секундомеру фиксировали время истечения 100 мл суспензии (τ_0). Выполняли не менее трех параллельных измерений. Аналогичные испытания проводили для суспензии после выдержки в вискозиметре в течение 30 мин и определяли вторую текучесть (τ_{30}). Затем рассчитывали коэффициент загустеваемости: КЗ = $= \tau_{30}/\tau_0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано выше, дефлокулянты влияют не на весь состав огнеупорной литейной массы, а только на ее тонкодисперсные компоненты. Поэтому изучение текучести и влияния дефлокулянтов разного типа было проведено в отношении ФМС, а также отдельных компонентов тонкодисперсного активированного глинозема (СМАЛОКС-А) и высокоглиноземистого цемента (МВГЦ).

На первом этапе оценивали текучесть суспензий МВГЦ влажностью 22 %, дефлокулированных диспергирующими агентами на основе ПКЭ. У эталонной суспензии с аналогичной влажностью текучесть отсутствует. Результаты испытаний показаны на рис. 4. Добавка поликарбоксилатных дефлокулянтов всех марок в разной степени снижает вязкость суспензий МВГЦ. Из гистограммы видно (см. рис. 4), что для всех дисперсантов с повышением их концентрации вязкость снижается, за исключением С 50. Для

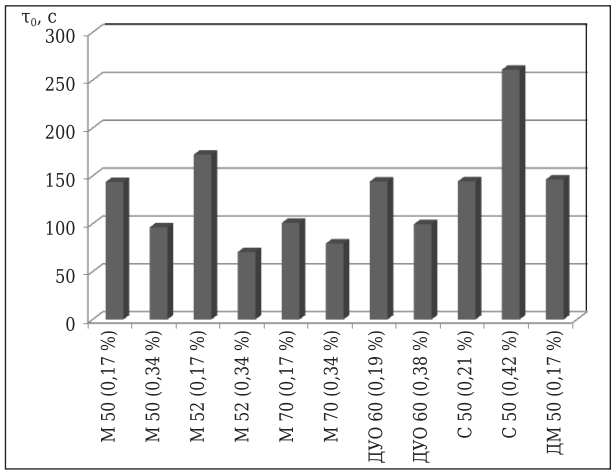


Рис. 4. Текучесть суспензий МВГЦ, дефлокулированных добавками ПКЭ

С 50 τ_0 при дозировке 0,42 % в 1,8 раза выше, чем при дозировке 0,21 %. Наилучшая текучесть достигнута при введении дефлокулянта М 52 (71 с) при дозировке 0,34 %. Для М 50 и его дегидратированного аналога ДМ 50 при концентрации 0,17 % значение τ_0 практически одинаково.

Следует отметить, что через 30 мин в результате седиментации твердых частиц происходило образование плотного осадка, и измерение текучести суспензий МВГЦ было практически невозможным. Образцы МВГЦ с добавкой полифосфатов в комбинации с лимонной кислотой при данной влажности, как и эталонная суспензия, не обладают текучестью.

Аналогично проведена оценка влияния дефлокулянтов на текучесть водных суспензий реактивного глинозема СМАЛОКС-А влажностью 20 % (рис. 5). В качестве эталона принята текучесть суспензии СМАЛОКС-А без дефлокулянта, для которой значения τ_0 и τ_{30} равны соответственно 211,9 и 377,8 с (КЗ = 1,78). Введение добавок полифосфатных и поликарбоксилатных дефлокулянтов существенно улучшает текучесть суспензий СМАЛОКС-А (в 4–8,5 раза). Из полифосфатных дефлокулянтов наибольший эффект проявляет ГМФ. Для ГМФ и ТПФ повышение количества вводимых добавок не оказывает заметного воздействия на текучесть. Так, для ГМФ концентрацией 0,10 и 0,25 % τ_0 составляет 34 и 44 с соответственно.

В целом добавки ПКЭ показали большую эффективность по сравнению с полифосфатами. Максимальный и сопоставимый эффект улучшения текучести был достигнут при использовании ПКЭ марок М 52 (0,17 %), М 52 (0,34 %), М 70 (0,34 %) и ДУО 60 (0,38 %) — 29, 26, 26 и 25 с соответственно. Повышение дозировки М 50 и ДУО 60 снижает вязкость суспензий СМАЛОКС-А в 1,6 и 1,8 раза соответственно. Для других дефлокулянтов на основе ПКЭ количество вводимой добавки не оказывает значительного воздействия на текучесть. ПКЭ P-AL 200 + P-AL 300 показали наибольшую текучесть при концентрации 0,34 % (τ_0 = 32 с), что примерно в 1,3 раза ниже, чем у ПКЭ марки ДУО 60 (0,38 %).

Следует отметить также близость к единице значений КЗ всех изученных марок ПКЭ (рис. 6). Это свидетельствует о полной реологической стабилизации суспензий СМАЛОКС-А влажностью 20 % в течение 30 мин в диапазоне всех изученных концентраций ПКЭ.

Далее исследовали влияние всех марок дефлокулянтов на текучесть матричных суспензий состава СМАЛОКС-А и МВГЦ влажностью 20 % в соотношении 80 : 20. Образцы ФМС, изготовленные без добавки дисперсантов, представляли собой пасты с высокой вязкостью. Дефлокулирующее действие на текучесть водных матричных суспензий полифосфатов влажностью 20 % и разных марок ПКЭ показано на рис. 7. Видно, что добавки ГМФ и ТПФ проявляют разжижающую способность по отношению к матричным суспензиям. Для ГМФ увеличение концентрации до 0,25 % повышает текучесть в 1,5 раза (от 60 до 41 с). Суспензия с добавкой ТПФ в этом же интервале концентраций имеет примерно одинаковые значения τ_0 (53 и 52 с соответственно), а максимальная загустеваемость отмечена при дозировке 0,25 % (КЗ = 3,2, рис. 8). Для ГМФ аналогичной концентрации также наблюдается увеличение КЗ суспензий (до КЗ = 1,2).

Результаты исследований диспергирующей способности ПКЭ показали более высокий дефлокулирующий эффект всех добавок по отношению к матричным суспензиям влажностью 20 %: значения τ_0 варьируется в диапазоне 22,2–28,8 с. Следует отметить существенное влияние концентрации добавок на величину КЗ (см. рис. 8). Так, при низких концентрациях дефлокулянтов значения КЗ изменяются в узком интервале (3,0–3,6). Повышение количества добавок препятствует процессу загустеваемости суспензий в течение 30 мин, что подтверждается снижением КЗ ма-

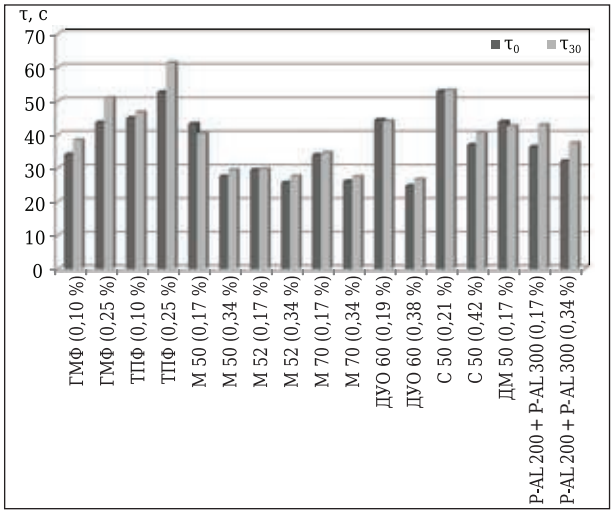


Рис. 5. Текучесть суспензий СМАЛОКС-А, дефлокулированных полифосфатными агентами и добавками ПКЭ

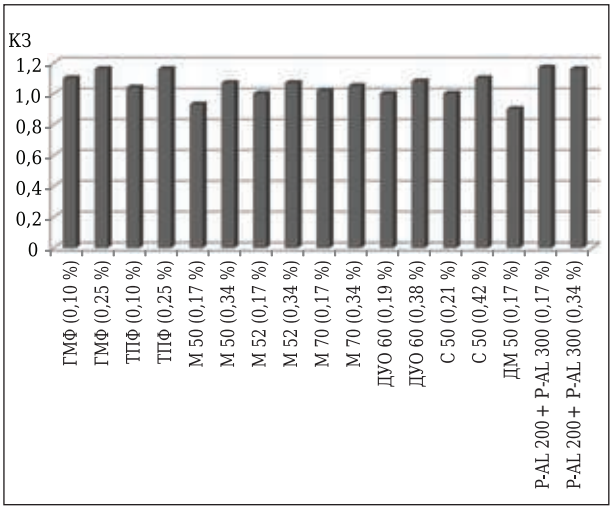


Рис. 6. КЗ суспензий СМАЛОКС-А, дефлокулированных полифосфатными агентами и добавками ПКЭ

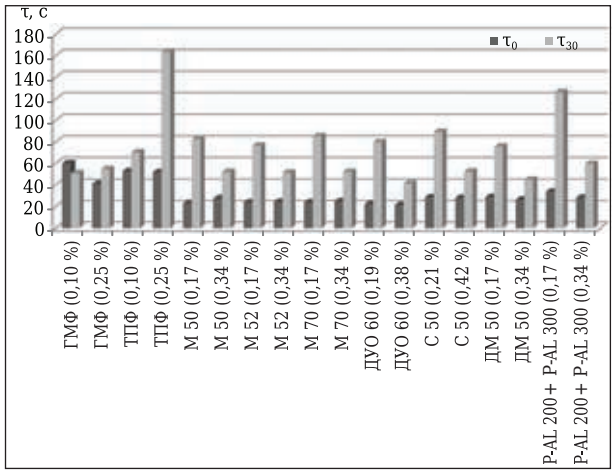


Рис. 7. Текучесть суспензий ФМС, дефлокулированных полифосфатами и разными марками ПКЭ

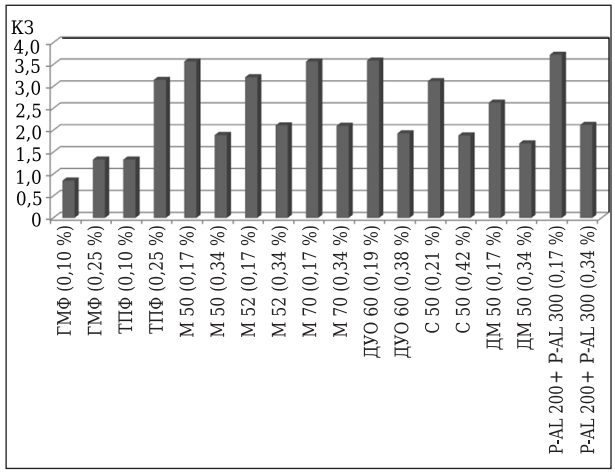


Рис. 8. КЗ суспензий ФМС, дефлокулированных полифосфатами и разными марками ПКЭ

тричных суспензий. Максимальное значение КЗ наблюдается у ФМС с добавками ДУО 60 (0,19 %) и С 70 (0,17 %), оно равно 3,59 и 3,59 соответственно. Повышение концентрации этих дефлокулянтов до 0,34 % обусловливает снижение КЗ до 2,1 (в 1,7 раза). В целом аналогичная зависимость отмечается у всех марок ПКЭ.

Образцы с разной концентрацией P-AL 200 + P-AL 300 показали сопоставимую эффективность по сравнению с ПКЭ отечественного производства. Значения текучести ФМС при повышении концентрации дефлокулянта практически не изменяются. Показатель τ_0 для суспензий с добавкой P-AL 200 + P-AL 300 0,17 и 0,34 % составляет 25 и 29 с соответственно. При увеличении количества добавки КЗ возрастает.

Сравнительный анализ дефлокулирующего действия полифосфатов и ПКЭ показал, что поликарбоксилатные дисперсанты оказывают более сильное диспергирующее действие на матричные суспензии (в 1,8–2 раза). Например, τ_0 для ФМС с добавками ДУО 60 (0,38 %) и ГМФ (0,25 %) составляет 22 и 41 с. В целом наилучший разжижающий эффект показал ДУО 60: при концентрациях 0,19 и 0,38 % τ_0 составляла 22,2 и 21,5 с соответственно.

У суспензий МВГЦ и СМАЛОКС-А при добавке ПКЭ в течение 30 мин загустеваемость практически отсутствует. Это связано с полной стабилизацией литейных систем в изученном интервале концентраций ПКЭ. Загустеваемость матричных суспензий в большей степени связана с процессами гидратации кальцийалюминатного цемента, который взаимодействует с водой, в результате чего происходит образование высокодисперсных гидратных фаз. Это приводит к коагуляции гидродисперсий. Макромолекулы ПКЭ при контакте с водной средой растворяются, адсорбируются на тонкодисперсных минеральных частицах СМАЛОКС-А и МВГЦ и блокируют взаимодействие цемента с водой. В связи с этим образование гидратных фаз и процессе коагуляции протекает медленнее.

Для матричных смесей при выбранном соотношении СМАЛОКС-А : МВГЦ = 80 : 20 большая часть межфазной поверхности приходится на частицы СМАЛОКС-А. С учетом удельной поверхности каждого из компонентов вклад СМАЛОКС-А в общую поверхность в матричной системе примерно 90 %. Поэтому при растворении ПКЭ его молекулы в большей степени адсорбируются на частицах СМАЛОКС-А; оставшаяся часть молекул сорбируется на частицах МВГЦ. При высоких концентрациях ПКЭ молекул дефлокулянта достаточно для блокирования частиц цемента. Как следствие, это приводит к замедлению процессов гидратации МВГЦ и уменьшению загустеваемости в течение первых 30 мин. При малых концентрациях ПКЭ молекул дефлокулянта уже не хватает для полного блокирования частиц цемента, что интенсифицирует гидратацию и последующую коагуляцию. Последнее объясняет рост коэффициента загустеваемости для таких систем. Для матричных суспензий, дефлокулированных полифосфатами, в которых молекулы имеют линейную структуру и реализуется только электростатический механизм диспергации, вышеприведенные закономерности не наблюдаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

♦ Добавки всех исследуемых коммерческих марок дефлокулянтов в разной степени снижают вязкость суспензий тонкодисперсного глинозема, в то время как хорошая диспергация суспензий МВГЦ достигается только при введении ПКЭ.

♦ Установлен более высокий дефлокулирующий эффект добавок ПКЭ по отношению к суспензиям матричных смесей на основе реактивного глинозема СМАЛОКС-А и высокоглиноземистого цемента. Комплексный зарубежный дефлокулянт Peramin® AL 200 + Peramin® AL 300 показал сопоставимую эффективность с ПКЭ отечественного производства.

♦ У суспензий МВГЦ и СМАЛОКС-А, дефлокулированных добавками ПКЭ, в течение 30 мин загустеваемость практически отсутствует. Это можно объяснить почти полной агрегативной стабилизацией литейных систем в изученном интервале концентраций ПКЭ.

♦ Повышенные значения коэффициента загустеваемости суспензий ФМС при концентрациях ПКЭ 0,17 мас. % обусловлены, по нашему мнению, интенсивно протекающими процессами гидратации кальцийалюминатного цемента. В результате этого происходят образование высокодисперсных гидратных фаз и коагуляция гидродисперсий. При введении ПКЭ в количестве 0,34 мас. % молекул дефлокулянта достаточно как для адсорбции на частицах СМАЛОКС-А, так и для блокирования поверхности частиц цемента. Как следствие, это приводит к замедлению процессов гидратации МВГЦ и уменьшению загустеваемости в течение первых 30 мин.

* * *

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

Библиографический список

1. ***Schnabel, M.*** Benefit of matrix alumina and modern dispersing systems in low cement castables / *M. Schnabel, A. Buhr, R. Kockegey-Lorenz* [et al.] // Interceram — Refractories Manual. — 2014. — Vol. 63, № 6. — P. 281–285.

2. ***Samanta, A. K.*** Studies on flow behavior of low cement castables in presence of different reactive alumina and microsilica / *A. K. Samanta, S. Satpathy, S. Adak, A. K. Chattopadhyay* // 56th International Colloquium on Refractories «Refractories for Industrials», 2013. — P. 2–6.

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

4. ***Demidova-Buizinene, I.*** Effect of amount of deflocculant on change in physicomechanical properties of medium-cement heat-resistant concretes during drying and heat treatment / *I. Demidova-Buizinene, I. Pundiene* // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 121–127.

5. ***Sarkar, R.*** Study on the effect of deflocculant variation in high-alumina low-cement castable / *R. Sarkar, A. D. Samant* // Interceram : Int. Ceram. Rev. — 2016. — Vol. 28, № 7. — P. 28–34.

6. ***Goberis, S.*** The effect of sodium tri-polyphosphate on the properties of medium cement refractory castables based on Gorkal-40 cement / *S. Goberis, L. Pundiene, V. Antonovich* // Refract. Ind. Ceram. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 403–408.

Гоберис, С. Исследование влияния триполифосфата натрия на свойства среднецементного жаростойкого бетона на цементе Gorkal-40 / *С. Гоберис, Л. Пундиене, В. Антонович* // Новые огнеупоры. — 2005. — № 11. — С. 32–37.

7. ***Вакуленко, И. А.*** Влияние триполифосфата натрия на свойства низкоцементных бетонов / *И. А. Вакуленко, В. В. Песчанская, Н. В. Шебанова, В. Г. Чистяков* // Вестник НТУ «ХПИ». Тематический выпуск «Химия, химтехнология и экология». — 2007. — № 26. — С. 58–61.

8. ***Davies, J.*** The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions / *J. Davies, J. G. P. Binner* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 1539–1553.

9. ***Hommer, H.*** The effect of organic deflocculants in castables / *H. Hommer, K. Wutz* // Proceedings of the Technical Association of Refractories. — 2006. — Vol. 58, № 5. — P. 248–255.

10. ***Von Seyerl, J.*** Use of polycarboxylate ethers to improve workability of castables / *J. Von Seyerl* // Ceram. Forum Int. — 2007. — Vol. 9. — P. 46–49.

11. ***Otroj, S.*** Impact of dispersants on the mechanical strength development of alumina-spinel self-flofing refractory castables / *S. Otroj, M. R. Nilforushan, A. Daghighi, R. Marzban* // Ceramics – Silikáty. — 2010. — Vol. 54, № 3. — P. 284–289.

12. ***Пивинский, Ю. Е.*** Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры — 2004. — № 3. — С. 29–38.

13. ***Kockegey-Lorenz, R.*** The value of additives in refractory castables. Part 1. Castables without silica fume / *R. Kockegey-Lorenz, A. Buhr, D. Schmidtmeier* [et al.] // Refractories Worldforum. — 2014. — Vol. 6. — P. 76–79.

14. ***Пищ, И. В.*** Влияние разжижающих добавок на реологические свойства керамических шликеров / *И. В. Пищ, Ю. А. Климош, Е. В. Габалов* // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. — 2013. — № 3. — С. 106–109.

15. ***Labanda, J.*** Improvement of the deflocculating power of polyacrylates in ceramic slips by small additions of quaternary ammonium salts / *J. Labanda, J. Llorens* // Powder Technology. — 2005. — № 155. — P. 181–186.

16. ***Тарасов, В. Н.*** Оценка эффективности применения поликарбоксилатных суперпластификаторов для производства бетона / *В. Н. Тарасов, Б. В. Гусев, С. Ю. Петрунин* [и др.] // Вестник науки и образования Северо-Запада России. — 2018. — Т. 4, № 1. — С. 1–12.

17. ***Трубицын, М. А.*** Исследование влияния технологических параметров на гранулометрические характеристики субмикронного оксида алюминия в α-форме / *М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда, Н. С. Скрыпников* // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. — 2021. — Т. 6, № 12. — С. 84–97.

18. ***Трубицын, М. А.*** Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальцийалюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента / *М. А. Трубицын, М. Н. Япрынцев, Л. В. Фурда* [и др.] // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. — 2022. — Т. 7, № 2. — С. 84–93.

19. ***Шнабель, М.*** Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы / *М. Шнабель, А. Бур, Р. Кокегей-Лоренц, Д. Шмидтмайер, Д. Даттон* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 91–97.

20. ***Parr, C.*** Additives for high purity reduced cement castables / *C. Parr, G. Assis, H. Fryda, S. Li* // Refractories Worldforum. — 2010. — № 2. — P. 87–91. ■

Получено 03.03.22

© М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, Н. А. Воловичева, М. Н. Устинова, 2022 г.

Е. А. Сидорина[1], д. т. н. **А. З. Исагулов**[1], д. т. н. **И. Д. Кащеев**[2], к. т. н. **К. Г. Земляной**[2] (✉)

[1] *Карагандинский технический университет, г. Караганда, Республика Казахстан*

[2] *ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия*

УДК 666.762.1:67.02]:628.477

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХПЛОТНЫХ ШЛАКОУСТОЙЧИВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

На основе алюмосиликатного сырья Республики Казахстан предложена технология получения сверхплотных алюмосиликатных огнеупоров с повышенной шлакоустойчивостью для тепловых процессов утилизации фторсодержащих углеродистых отходов. Использование «керамической» технологии позволяет получать структуру с водопоглощением менее 1 % как у шамота, так и у огнеупорных изделий с разным содержанием Al_2O_3.

Ключевые слова: *алюмосиликатные огнеупоры, шамот, спекание, водопоглощение, муллит, температура обжига.*

Качество огнеупоров, в том числе алюмосиликатных, зависит от правильного выбора сырьевых материалов, оптимального способа их подготовки для получения максимально плотной структуры конечных изделий. При изготовлении огнеупоров по традиционной шамотной технологии применяют смеси сырьевых материалов, состоящие из безусадочного материала (шамот, кварц) и пластичного компонента (глины или каолина), обеспечивающего необходимые реологические свойства массы и ее спекаемость.

Недостатками традиционных шамотных масс для рядовых и плотных огнеупоров на основе классических алюмосиликатных составов являются невысокая плотность структуры и, как следствие, низкие термомеханические показатели, металло- и шлакоустойчивость. Введение разных химических добавок (например, соды, ортофосфорной кислоты и ее солей) для интенсифицирования спекания отрицательно сказывается на термомеханических свойствах изделий [1–5]. Кроме того, известно, что регулирование спекаемости, а также важнейших эксплуатационных свойств шамотных изделий, таких как металло- и шлакоустойчивость и термостойкость, возможно двумя путями [6, 7]:

✉

К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@mail.ru

– оптимизацией свойств получаемой структуры, главным образом плотности, за счет получения плотного шамота, оптимизации зернового состава шамота и его количества в шихте, а также способов его подготовки и введения в состав массы;

– получением максимально плотной «керамической» структуры изделия за счет тонкодисперсной смеси наполнителя и связующей матрицы, их плотной упаковки при прессовании и полного спекания при обжиге.

В многошамотных зернистых массах с малым содержанием матрицы (25–35 %) особое внимание обращается на содержание фракции мельче 0,063 мм по ряду причин. Во-первых, именно эта фракция наиболее активно влияет на степень спекания материала. Во-вторых, пластичная глина находится в таких изделиях в количествах, достаточных лишь для образования вместе с тонкомолотой фракцией шамота (<0,063 мм) тонких пленок, связывающих более крупные шамотные зерна. В связи с этим высокая термостойкость многошамотных изделий обеспечивается присутствием в них межзеренных трещин и прослоек стеклофазы, обусловливающих низкий модуль упругости этих изделий и пониженную химическую стойкость.

В настоящее время все алюмосиликатные огнеупоры получают первым путем, поскольку он обеспечивает оптимальное соотношение между себестоимостью производства изделий и комплексом их физико-химических свойств (прочность, плотность, термостойкость, температура начала деформации под нагрузкой, металло- и шлакоустойчивость). Но такой путь не позволяет получать изделия с максимальной

плотностью, что необходимо для успешной эксплуатации в условиях воздействия химически активных корродиентов (шлак, газовая атмосфера) в металлургии, энергетике и в других отраслях, способных утилизировать фторсодержащие отходы промышленности.

Второй путь — производство алюмосиликатных огнеупоров по «керамической» технологии — позволяет получать огнеупорные изделия с максимальной плотностью (минимальной открытой пористостью и водопоглощением), но с меньшей термостойкостью за счет менее фрагментарной структуры и меньшей пористости. Однако для предполагаемых областей применения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров в технологиях утилизации фторсодержащих отходов (производство литейного чугуна, минеральной ваты, энергетика, утилизация твердых бытовых отходов и др.) длительность кампании футеровки определяется ее стойкостью к химической коррозии, а не стойкостью к перепадам температур, учитывая стационарный характер процессов. Поэтому было принято решение о разработке технологии получения высокоплотных алюмосиликатных огнеупоров по керамической технологии.

Наиболее важными факторами в производстве алюмосиликатных огнеупоров являются плотность (водопоглощение) и зерновой состав шамота, регулированием которого можно изменять свойства (прочность, металло- и шлакоустойчивость, термостойкость) изделий. Причем играет роль как плотность (водопоглощение) самого шамота, так и зерновой состав заполнителя, который должен обеспечивать максимально плотную упаковку зерен.

Альтернативным вариантом реализации максимально плотной структуры огнеупора может служить получение структуры из мелких, максимально плотных зерен шамота и связующей глины / каолина, спрессованной и обожженной до минимального водопоглощения. Для получения плотного шамота водопоглощением менее 1 % использовали глины Берлинского и Аркалыкского месторождений, каолин Алексеевского месторождения (табл. 1) и технический глинозем марки Г-00 АО «Алюминий Казахстана».

Из высушенного алюмосиликатного сырья с остаточной влажностью 9–10 % без дополнительного введения воды или иных связующих на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 300 кг/см^2 в металлическую форму прессовали брикеты в виде цилиндров высотой и диаметром 30 мм. Полученные брикеты сушили при 110 °С в течение 24–48 ч до постоянной массы и обжигали в лабораторных муфельных печах при температурах, обеспечивающих их максимальное спекание. Температура обжига брикетов из аркалыкской глины (масса № 2) составила 1500–1520 °С, из берлинской глины (масса № 1) 1320–1350 °С, из алексеевского каолина (масса № 3) 1350–1380 °С; выдержка при конечной температуре обжига во всех случаях 2 ч. Температуры выбраны на основе данных предварительных испытаний для получения шамота водопоглощением менее 1 %.

Кроме того, были изготовлены два вида специального шамота, содержащего 65 (масса № 4) и 75 (масса № 5) мас. % Al_2O_3. Для этого брали технический глинозем, подвергали его тонкому мокрому помолу в лабораторной вибрационной мельнице М-10 с металлическими мелющими телами при соотношении шары : глинозем = = 6 : 1 с применением ускорителя помола — олеиновой кислоты (0,015 мас. % сверх 100 %) до среднего размера частиц 5–7 мкм. Полученную суспензию влажностью 50–55 % смешивали с шликером из аркалыкской глины влажностью 60–65 %. Соотношение глина : глинозем, считая на сухое вещество, составило для шамота, содержащего 65 мас. % Al_2O_3, 61 : 39; для шамота, содержащего 75 мас. % Al_2O_3, 41 : 59.

Полученные массы высушивали в лабораторном сушильном шкафу при 90 °С до остаточной влажности 5–7 %, после чего из них формовали брикеты высотой и диаметром 30 мм аналогично предыдущим массам. Брикеты обжигали до их полного спекания (при 1550 и 1650 °С соответственно) в лабораторной муфельной печи с карбидкремниевыми нагревателями с выдержкой при конечной температуре 4 ч.

Полученный шамот дробили в лабораторной щековой дробилке до фракции мельче 5 мм и подвергали тонкому помолу в лабораторной вибромельнице М-10 с металлическими шарами при соотношении шары : шамот = 5 : 1 до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм. Затем в мельницу добавляли соответственно берлинскую глину, аркалыкскую глину или алексеевский каолин в сухом виде (влажность 9–10 %) из расчета получения массы состава,

Таблица 1. **Химический состав, мас. %, и огнеупорность природного сырья**

Месторождение	SiO_2	$Al_2O_3 + TiO_2$	Fe_2O_3	RO	R_2O	$\Delta m_{прк}$	Огнеупорность, °С
Глин:							
Берлинское	51,47–63,25	24,43–30,84	1,81–2,96	0,86–1,56	0,75–2,40	7,84–12,43	1650–1730
Аркалыкское	48,11–72,56	18,15–35,45	0,50–3,74	1,00–1,26	1,20–2,54	4,60–11,88	1580–1790
Каолина:							
Алексеевское	44,09–45,88	37,05–44,00	0,25–0,84	0,35–0,43	0,69–1,20	13,85–14,39	1760–1790

Таблица 2. **Температура обжига образцов из масс из разного сырья**

Образец из массы	Исходное сырье	Содержание Al_2O_3 в исходном сырье, мас. %	Температура обжига, °С
№ 1	Глина берлинская	35	1400
№ 2	Глина аркалыкская	40	1490
№ 3	Каолин алексеевский	45	1480
№ 4	Глина аркалыкская + глинозем	62	1600
№ 5	То же	72	1680

Таблица 3. **Керамические свойства образцов**

Показатель	Значение показателя для образца из массы				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Линейная усадка, %	11,4	11,7	15,8	12,0	12,0
Открытая пористость, %	2,4	0,9	0,3	2,3	2,1
Водопоглощение, %	1,0	0,4	0,1	0,8	0,1
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,38	2,45	2,58	2,73	2,81
Предел прочности при сжатии, МПа	35,4	36,2	43,5	65,4	75,6
Огнеупорность, °С	1690	1650	1650	> 1720	> 1720

Таблица 4. **Химический состав образцов, мас. %**

Образец из массы	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O
№ 1	60,4	35,2	1,5	1,3	0,5	0,4	0,3	2,5
№ 2	55,4	40,8	2,0	1,0	0,7	0,6	0,1	1,1
№ 3	52,8	44,4	0,4	1,0	1,3	0,02	0,1	0,8
№ 4	33,8	62,9	1,0	0,7	0,5	0,2	0,0	0,7
№ 5	24,1	72,4	0,7	0,9	0,6	0,3	0,0	0,9

мас. %: шамот 85, глина или каолин 15. Для высокоглиноземистых масс (№ 4 и 5) использовали аркалыкскую глину при соотношении высокоглиноземистый шамот : аркалыкская глина = = 85 : 15. Глину смешивали с шамотом в виде шликера влажностью 50–55 % при совместном мокром помоле в лабораторной вибромельнице при соотношении шары : материал = 5 : 1. Полученные массы сушили при 80–90 °С до остаточной влажности 5–6 %, протирали через сито (с размером ячейки 0,2 мм) и подвергали магнитному обогащению. Из пресс-порошков без использования дополнительно воды или связующих под давлением 400 кг/см^2 прессовали образцы высотой и диаметром 50 мм. Температуру обжига для каждой серии образцов подбирали таким образом (табл. 2), чтобы обеспечить их полное спекание (до водопоглощения <1,0 %).

Физико-химические свойства полученных образцов приведены в табл. 3–5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная технология позволила:

– получить алюмосиликатные изделия с заданным количеством Al_2O_3, контролируемым содержанием муллита и водопоглощением менее 1 %;

– сверхплотные изделия шамотного и высокоглиноземистого составов при температурах обжига таких же, как и в существующих в настоящее время технологиях;

– полученные образцы из масс № 1–3 соответствуют требованиям к изделиям марки ША по ГОСТ 390–2018 «Изделия огнеупорные шамотные. Технические условия», образцы из массы № 4 — к изделиям марки МЛУ-62, а образцы из массы № 5 — к изделиям марки МКП-72 по ГОСТ 24704–2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглиноземистые. Технические условия».

Таблица 5. **Фазовый состав образцов, мас. %**

Образец из массы	Муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$	Кристобалит	Стеклофаза
№ 1	18,0	44,0	27,0
№ 2	31,0	34,0	30,0
№ 3	32,0	33,0	33,0
№ 4	68,0	8,0	17,0
№ 5	82,0	1,0	15,0

Библиографический список

1. ***Кащеев, И. Д.*** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

2. ***Перепелицын, В. А.*** Основы технической минералогии и петрографии / *В. А. Перепелицын.* — М. : Недра,1987. — 256 с.

3. ***Попов, А. Д.*** Шамотные изделия из глин Трошковского месторождения / *А. Д. Попов* // Тр. Восточного института огнеупоров. Вып. 6. — М. : Металлургия, 1966. — С. 22–36.

4. ***Попов, А. Д.*** Регулирование процесса спекания и изготовления шамотных изделий из трошковских глин / *А. Д. Попов, И. Л. Щетинникова, В. А. Брон, В. А. Перепелицын* // Тр. Восточного института огнеупоров. Вып. 9. — М. : Металлургия, 1969. — С. 31–42.

5. ***Стрелов, К. К.*** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / *К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев.* — М. : Металлургия, 1996. — 606 с.

6. ***Вакалова, Т. В.*** Повышение качества шамотных изделий из трошковских глин с применением интенсивных способов диспергирования / *Т. В. Вакалова, А. В. Лузин, В. Н. Пачин, В. И. Верещагин* // Комплексное использование минерального сырья. — 1986. — № 11. — С. 81–83.

7. ***Кащеев, И. Д.*** Производство огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной.* — СПб. : Лань, 2021. — 344 с. ■

Получено 23.03.22
© Е. А. Сидорина, А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

27–30 сентября 2022 г. г. Римини, Италия

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

Секторы выставки:

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

https://en.tecnaexpo.com/

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

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

УДК 691.278:662.998-4].017:620.18

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВСПУЧЕННОГО ВЕРМИКУЛИТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Изучено влияние структуры, минерального и фракционного составов вспученного вермикулита, полученного из концентрата с нерегулярной структурой флогопит / вермикулит, а также способа формования на свойства керамовермикулита. Показано, что цвет материала может являться индикатором разной степени вермикулитизации и дегидратации гидрофлогопита. Термообработка вермикулитового концентрата на производстве при 1000 °С недостаточна для данного вида слюды. С использованием добавок огнеупорной глины получены образцы керамовермикулита плотностью 880–1120 кг/м^3 с пределом прочности при сжатии 0,54–0,91 МПа (полусухое прессование) и плотностью 530–620 кг/м^3 с пределом прочности при сжатии 0,21–0,45 МПа (пластическое формование).

Ключевые слова: *керамовермикулит, флогопит, вермикулит, вспучивание, дифрактограмма, ИК-спектр, элементный состав.*

ВВЕДЕНИЕ

Вспученный вермикулит широко используется в промышленности в виде как сыпучего заполнителя, так и пористого наполнителя в составе огнезащитных масс и теплоизоляционных изделий [1, 2]. Особенно важно качество вспученного продукта при его использовании для производства керамовермикулита. Известно, что вермикулит — слоистый минерал из группы гидрослюд, образующийся в результате метаморфизма биотит–гидробиотит–вермикулит и флогопит–гидрофлогопит–вермикулит [3]. Вспучивание вермикулита происходит в результате химического или самого распространенного — термического воздействия, когда в процессе быстрого нагрева при высоких температурах происходит превращение межслойной воды в пар [4]. При этом сырой вермикулит проходит через ряд структурных превращений, которые приводят к разложению вермикулита до талька и далее до энстатита $Mg_2Si_2O_6$ [5, 6]. Авторы публикации [7] на основании физико-химических исследований вспученного вермикулита и изучения его поведения при нагревании установили, что для производства теплоизоляционных керамовермикулитовых изделий необходимо использовать вермикулит, обожженный до структуры тальковой фазы. В случае недожога вермикулит способен регидратироваться при хранении и вторично довспучиваться при обжиге изделий, что, естественно, влечет за собой разрушение материала.

Однако в большинстве случаев исходное сырье не является истинным вермикулитом и представляет собой смешанно-слоистые структуры с разной степенью регулярности. При этом часть слоев или вкраплений могут представлять собой как чистый вермикулит, так и слои флогопита, биотита либо хлорита, в структуре которых в межслойном пространстве могут находиться обменные катионы как калия, так и кальция. Для такого вида сырья, содержащего незначительное количество межслойной воды, вспучивание обеспечивается также накоплением промежуточных фаз, характеризующихся разным межплоскостным расстоянием [5]. Можно предположить, что в смешанно-слоистых слюдах неоднородного химического состава характер фазообразования при термообработке является более сложным. Об этом свидетельствуют результаты многочисленных исследований, согласно которым возможно образование таких соединений, как форстерит, лейцит, энстатит, гематит, шпинель [8–10], энстатит и флогопит [11], гидробиотит и биотит [12]. Авторы публикации [13] полагают, что степень вспучивания и

✉
М. Х. Руми
E-mail: marinarumi@yandex.ru

фазообразование в его процессе определяются совокупностью ряда факторов, в том числе количеством примесей в исходном материале.

При анализе литературных данных следует иметь в виду, что термин «вермикулит» широко применяется как общее коммерческое название вспученного продукта независимо от степени завершенности метаморфизма исходного сырья — как для чистого вермикулита, так и для смешанно-слоистых слюд. При изложении результатов исследований авторы также будут употреблять термин «вспученный вермикулит» применительно к продукту промышленной переработки сырья Тебинбулакского месторождения Узбекистана. При этом такая формулировка не отражает реальные фазовый состав и структуру изучаемого материала. Интерес к изучению данного вида сырья был обусловлен сложностью и неоднородностью его химического и минерального составов [14, 15]. Результаты исследований последних лет достаточно фрагментарны и в большей степени посвящены его использованию в составе огнезащитных масс [16]. Вместе с тем усиливающийся интерес к производству в стране формованных теплоизоляционных изделий приводит к необходимости более детального изучения химического состава, характера фазообразования и морфологии вспученных частиц, а также их возможного влияния на процесс изготовления изделий и их свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на коммерческом вспученном вермикулите, полученном в процессе термического воздействия при 1000 °С на вермикулитовый концентрат Тебинбулакского месторождения.

На сканирующем электронном микроскопе (SEM) EVO MA 10 с устройством для локального рентгеновского микроанализа Inca Energy (Oxford Instruments) был проведен анализ элементного состава и микроструктуры. Инфракрасные спектры были получены с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием Nicolet iS50 фирмы Thermo Scientific в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical с использованием Cu K_α-излучения. Технические характеристики керамических образцов определяли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура вспученного вермикулита

При визуальном осмотре вспученного вермикулита отмечены различия, выраженные в изменении цвета и степени эксфолиации для частиц одного и того же фракционного состава. Часть частиц имеет равномерную золотистую окраску и характеризуется более сильным расщеплением на тонкие слои (рис. 1). В то же время присутствуют частицы с менее расщепленной структурой с преобладающим черно-коричневым (далее — черным) цветом с золотистым отливом. В частицах черного цвета толщина достаточно твердого слоя составляет 5–30 мкм. В частицах золотистого цвета толщина слоя значительно меньше (1,5–10 мкм), причем сами слои более рыхлые.

Анализ микроструктуры и элементного состава проводили на образцах вспученного вермикулита: на поверхности пластин золотистого и черного цветов, а также на поверхности и краях слоев вспученной частицы. На рис. 2 показаны СЭМ-снимки, иллюстрирующие различия в морфологии поверхности обеих пластин.

Видно, что поверхность золотистой пластины покрыта мелкими чешуйками размерами от 40 мкм и выше, в то время как у черной пла-

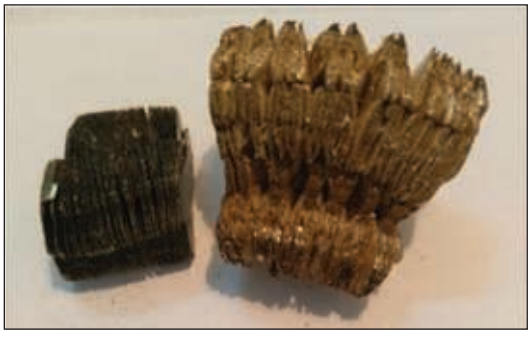


Рис. 1. Частицы вспученного вермикулита

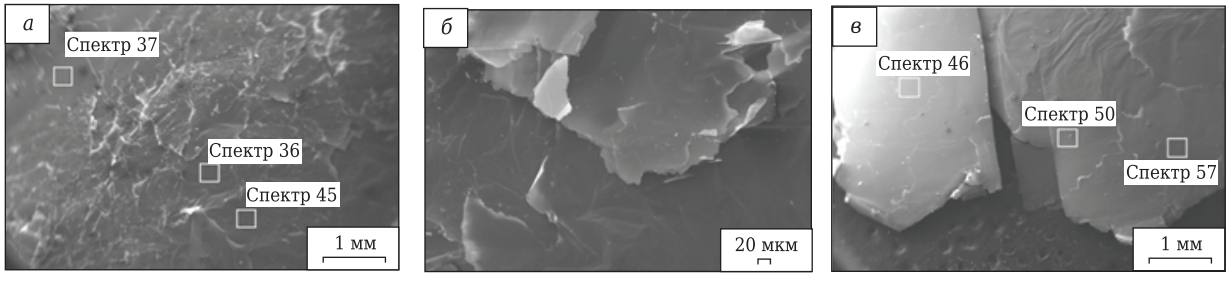


Рис. 2. Микроструктура пластин вспученного вермикулита: *а* — золотистая; *б*, *в* — черная

стины поверхность более гладкая. Только на отдельных участках наблюдается волнистость либо тонкая линия, свидетельствующая о начинающемся процессе отслаивания более крупных чешуек. Отмеченные различия указывают на большее вспучивание золотистой пластины.

Проведенные нами ранее исследования показали, что вермикулитовый концентрат, который применяется при производстве вспученного вермикулита, представляет собой гидрофлогопит — смешанно-слоистый материал флогопит / вермикулит с нерегулярной структурой. Дифрактограммы всех изученных образцов вспученного материала в целом имеют общий набор основных рефлексов (рис. 3), соответствующих гидрофлогопиту с различиями в базальных межплоскостных расстояниях (табл. 1). Видно, что при переходе исходный концентрат → вспученный вермикулит черный → вспученный вермикулит золотистый происходит сдвиг базальных рефлексов в сторону больших углов (меньших межплоскостных расстояний). Образец смешанного состава (смесь мелких пластин разного цвета) имеет набор рефлексов, положение которых является промежуточным между золотистым и черным образцами. Полученные результаты подтверждают мнение [13] о зависимости фазообразования от чистоты исходного сырья, согласно которому только чистейшие вермикулиты при 1000 °С переходят в энстатит.

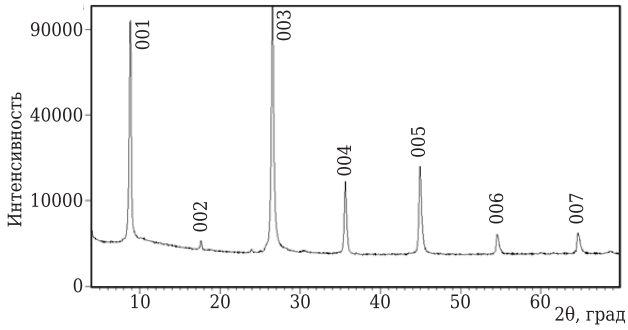


Рис. 3. Дифрактограмма вспученного вермикулита (общий вид)

Таблица 1. **Положение базальных рефлексов (*d*, Å) для разных образцов вермикулита**

hkl	Исходный концентрат	Вспученный вермикулит		
		черная пластина	золотистая пластина	смешанный состав
001	10,10	10,09	9,86	10,01
002	5,07	5,06	4,98	5,01
003	3,37	3,38	3,33	3,34
004	2,53	2,53	2,50	2,51
005	2,02	2,02	2,00	2,00
006	1,68	1,68	1,67	1,67
007	1,44	1,44	1,43	1,43

В табл. 2 приведены результаты электронно-микрозондового анализа элементного состава разных участков пластин черного и золотистого цвета (см. рис. 2, *а*, *в*), а также усредненный состав по данным десяти спектров.

Таблица 2. **Результаты электронно-микрозондового анализа золотистой и черной пластин вермикулита**

Элемент / оксид, мас. %	Золотистая пластина (см. рис. 2, *а*)				Черная пластина (см. рис. 2, *в*)			
	спектр 36	спектр 37	спектр 45	усредненный состав*1	спектр 46	спектр 57	спектр 50	усредненный состав*1
Na / Na_2O	0,58 / 0,78	–	–	–	–	–	–	–
Mg / MgO	12,39 / 20,54	11,89 / 19,71	12,56 / 20,82	12,14 / 20,13	11,14 / 18,47	12,53 / 20,77	10,34 / 17,14	11,1 / 18,40
Al / Al_2O_3	9,11 / 17,18	9,13 / 17,25	9,29 / 17,55	9,04 / 17,08	9,57 / 18,08	9,21 / 17,40	9,29 / 17,55	9,17 / 17,32
Si / SiO_2	18,58 / 39,74	18,13 / 38,78	18,59 / 39,76	18,04 / 38,59	17,96 / 38,42	18,15 / 38,82	17,52 / 37,48	17,6 / 37,65
K / K_2O	7,82 / 9,42	7,67 / 9,24	7,33 / 8,83	7,44 / 8,97	8,32 / 10,03	7,82 / 9,42	7,87 / 9,48	7,83 / 9,44
Ti / TiO_2	1,44 / 2,4	1,2 / 2,00	1,29 / 2,15	1,34 / 2,23	1,27 / 2,12	1,54 / 2,57	1,12 / 1,87	1,47 / 2,45
Fe / FeO	7,77 / 9,99	8,38 / 10,78	8,25 / 10,61	8,14 / 10,47	8,39 / 10,79	8,27 / 10,64	9,99 / 12,85	8,98 / 11,55
O	43,31	43,6	43,85	43,59	43,35	42,49	43,87	43,85
Σ	100 / 100	100 / 97,76	100 / 99,73	99,73 / 97,46	100 / 97,9	100 / 99,62	100 / 96,36	100 / 96,81
*Структурные формулы флогопита по результатам микрозондового анализа (расчет на 22 атома кислорода)**2								
Si	5,49	5,49	5,49	5,46	5,46	5,40	5,46	5,42
Al	2,51	2,51	2,51	2,54	2,54	2,60	2,54	2,58
$\Sigma_{тетр}$	8	8	8	8	8	8	8	8
Mg	4,23	4,14	4,20	4,20	3,91	4,24	3,72	3,95
Ti	0,25	0,21	0,22	0,24	0,23	0,27	0,20	0,27
Fe^{+2}	1,16	1,28	1,23	1,24	1,28	1,24	1,56	1,39
$Al_{окт}$	0,29	0,37	0,35	0,32	0,48	0,25	0,47	0,37
Mg	–	–0,02	–0,08	–0,06	–	–0,07	–	–
$\Sigma_{окт}$	5,92	6	6	6	5,90	6	5,95	5,97
K	1,66	1,67	1,56	1,62	1,82	1,67	1,76	1,73
Na	0,21	–	–	–	–	–	–	–
Mg	–	0,02	0,08	0,06	–	0,07	–	–
$\Sigma_{межслойные}$	1,87	1,69	1,64	1,68	1,82	1,74	1,76	1,73
Заряд +	43,79	44	44	44	44	44	44	44

*1 По данным десяти спектров.

*2 $\sum_{тетр}$ — количество катионов в тетраэдрических позициях; $\sum_{окт}$ — количество катионов в октаэдрических позициях; $\sum_{межслойные}$ — количество межслойных катионов.

Формула, рассчитанная для усредненного состава пластин разного цвета, может быть представлена:

для золотистой пластины в виде

$(K_{1,62}Mg_{0,06})(Mg_{4,20}Fe^{+2}_{1,24}Al_{0,32}Ti_{0,24})_{\Sigma 6}[Si_{5,46}Al_{2,54},O_{20}](OH)_4xH_2O$,

для черной пластины в виде

$(K_{1,73})(Mg_{3,95}Fe^{+2}_{1,39}Al_{0,37}Ti_{0,27})[Si_{5,42}Al_{2,58},O_{20}](OH)_4xH_2O$.

При расчете было принято допущение, что все железо находится в двухвалентном состоянии. Сравнительный анализ элементного состава показал (см. табл. 2), что золотистая пластина в межслойном пространстве содержит калий и магний, в то время как в черной пластине в качестве обменного катиона присутствует только калий. То, что в отдельных областях каждой пластины можно выделить области с иным содержанием межслойных K и Mg, не меняет существенно общей картины. Отношение Mg : Fe для большинства спектров соответствует флогопиту (>2) и находится в диапазоне 2,2–4,3. Можно предположить, что присутствие в межслойном пространстве магния, образующего дополнительные связи с гидроксильными группами OH^-, способствует лучшему вспучиванию золотистой пластины.

Исследование вспученной частицы вермикулита (рис. 4, *а*, табл. 3) показало зависимость его элементного состава от области зондирования.

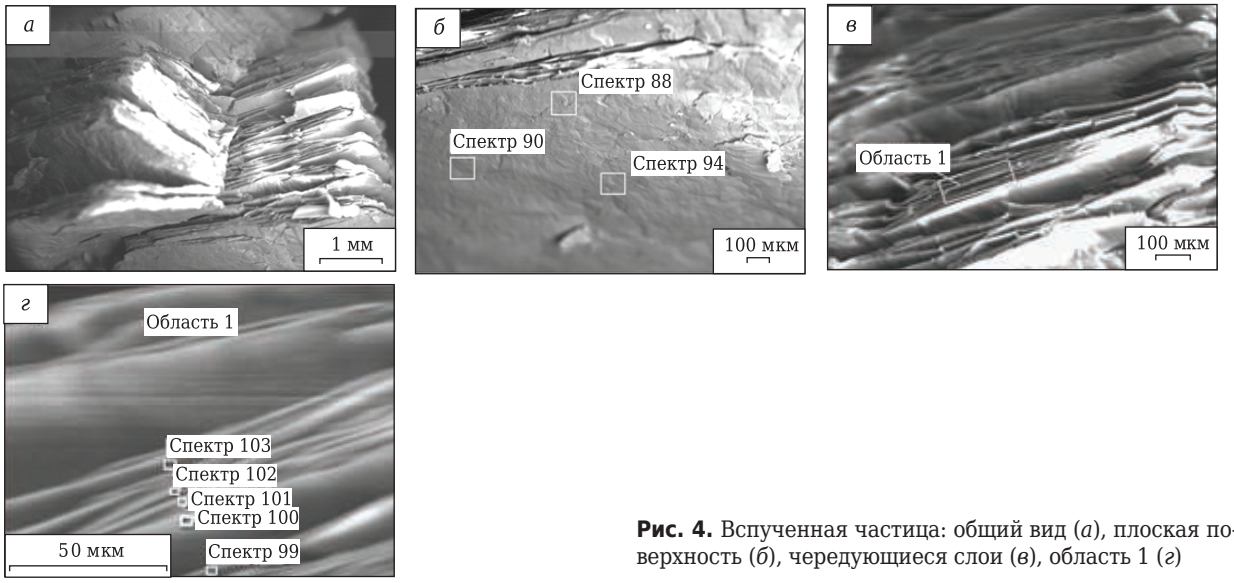


Рис. 4. Вспученная частица: общий вид (*а*), плоская поверхность (*б*), чередующиеся слои (*в*), область 1 (*г*)

Таблица 3. **Результаты микрозондового анализа вспученной частицы вермикулита**

Элемент / оксид, мас. %	Плоская поверхность частицы (см. рис. 4, *б*)			Чередующиеся слои частицы (см. рис. 4, *г*)				
	спектр 88	спектр 90	спектр 94	спектр 103	спектр 102	спектр 101	спектр 100	спектр 99
Na / Na_2O	0,96 / 1,29	–	1,27 / 1,71	–	–	–	–	–
Mg / MgO	11,91 / 19,75	11,83 / 19,61	12,04 / 19,96	12,24 / 20,29	11,43 / 18,95	11,54 / 19,13	11,49 / 19,05	12,03 / 19,95
Al / Al_2O_3	9,18 / 17,34	9,11 / 17,21	8,54 / 16,13	8,02 / 15,15	7,98 / 15,07	8,18 / 15,45	7,86 / 14,85	8,41 / 15,89
Si / SiO_2	17,73 / 37,92	17,56 / 37,56	17,24 / 36,88	15,96 / 34,14	15,39 / 32,92	17,15 / 36,68	16,15 / 34,54	16,88 / 36,11
K / K_2O	5,34 / 6,43	6,72 / 8,10	5,35 / 6,45	6,61 / 7,97	6,81 / 8,21	6,41 / 7,72	7,24 / 8,72	7,04 / 8,48
Ti / TiO_2	1,08 / 1,80	–	–	–	1,42 / 2,37	–	–	–
Fe / FeO	7,07 / 9,09	6,06 / 7,79	7,09 / 9,12	7,76 / 9,98	8,23 / 10,58	9,13 / 11,74	8,47 / 10,89	8,06 / 10,37
Ca / CaO	0,65 / 0,91	–	–	–	–	–	–	–
O	46,08	48,72	48,47	49,41	48,73	47,60	48,79	47,59
Σ	100 / 94,54	100 / 90,27	100 / 90,25	100 / 87,53	100 / 88,10	100 / 90,73	100 / 88,06	100 / 90,79
Структурные формулы флогопита по результатам микрозондового анализа (расчет на 22 атома кислорода)								
Si	5,47	5,64	5,58	5,41	5,23	5,61	5,49	5,51
Al	2,53	2,36	2,42	2,59	2,77	2,39	2,51	2,49
$\Sigma_{тетр}$	8	8	8	8	8	8	8	8
Mg	4,24	4,33	4,39	4,43	4,25	4,11	4,28	4,31
Ti	0,20	–	–	–	0,28	–	–	–
Fe^{+2}	1,10	0,98	1,15	1,32	1,41	1,50	1,45	1,32
$Al_{окт}$	0,42	0,69	0,46	–	0,06	0,39	0,27	0,37
Mg	–	–0,06	–0,11	–0,36	–0,24	–0,25	–0,23	–0,23
$\Sigma_{окт}$	5,95	6	6	6	6	6	6	6
K	1,18	1,55	1,24	1,61	1,66	1,51	1,77	1,65
Na	0,36	–	0,50	–	–	–	–	–
Mg	–	0,06	0,11	0,36	0,24	0,25	0,23	0,23
Ca	0,14	–	–	–	–	–	–	–
$\Sigma_{межслойные}$	1,55	1,55	1,86	1,98	1,90	1,75	2,0	1,88
Заряд +	43,36	44	43,50	44	44	44	44	44

Элементный состав центральных областей близок к составу исследуемых пластин разных цветов. В качестве межслойного катиона в основном содержится калий, хотя на отдельных участках присутствует небольшое количество магния. В то же время при анализе элементного состава краевых участков чередующихся слоев было выявлено повышенное содержание межслойного магния, количество которого в 2–6 раз больше, чем в центральных областях.

Для определения имеющихся структурных особенностей был проведен анализ ИК-спектров исходного вермикулитового концентрата и вспученного материала (рис. 5) с использованием данных [17–19]. Установлено, что ИК-спектры обеих пластин в общем виде идентичны. Вместе с тем отмечены некоторые различия, которые выражены в присутствии или отсутствии пиков, а также в их интенсивности и степени разрешения в диапазонах 450–500, 550–600 и 600–800 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям *Me*–O, *Me*–O–Si и *Me*–OH в октаэдрических позициях. Положение сильной полосы поглощения, отвечающей за валентные колебания Si–O тетраэдрических структур, соответствует волновым числам 942,4 $см^{-1}$ для черной пластины и 960,2 $см^{-1}$ для золотистой пластины, что может быть обусловлено изменением длины соответствующей связи вследствие большей степени вермикулитизации золотистой пластины.

ИК-спектр измельченного вермикулита усредненного состава имеет сглаженный характер. Полосы поглощения представляют собой суперпозицию полос поглощения разных структурных связей, описанных выше. Максимум основной полосы поглощения соответствует 953,7 $см^{-1}$.

Следует обратить внимание также на полосы поглощения, отвечающие за связи *Me*–O–Si в области 450–500 $см^{-1}$. При сравнении спектров исследуемых образцов отмечено присутствие полосы поглощения при 450,0 $см^{-1}$ для пластины черного цвета. В то же время на спектре золотистой пластины эта полоса поглощения отсутствует, но при этом наблюдается пик при 500,0 $см^{-1}$. Согласно данным [20], полоса поглощения связи Mg, Fe^{2+}–O–Si находится вблизи 456 $см^{-1}$. При окислении железа происходит ее смещение до 526 $см^{-1}$. Кроме того, на данном спектре отмечено появление пиков слабой интенсивности при 563,6 и 579,2 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к колебаниям полиэдров $Fe^{3+}O_6$.

Все это может служить подтверждением существования слоев, относящихся к разной степени вермикулитизации.

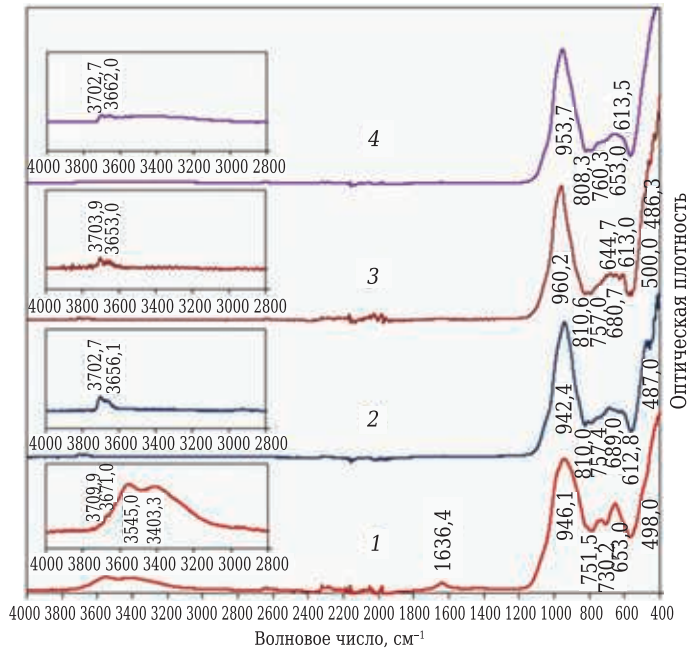


Рис. 5. ИК-спектры исходного вермикулита — гидрофлогопита (*1*), вспученного вермикулита черного (*2*) и золотистого цвета (*3*), измельченного смешанного состава (*4*)

В процессе вспучивания заметные изменения произошли в области валентных колебаний гидроксильных групп и молекулярной воды. На ИК-спектре исходного сырого материала самую высокую интенсивность имеют полосы поглощения, относящиеся к вакантным октаэдрическим позициям, характеризующим группировку катионов магния и трехвалентного железа с присутствием в ней вакансии $MgFe^{+3}V$, а также к валентным колебаниям адсорбированной воды (3545,0 и 3400,3 $см^{-1}$ соответственно). Полосы поглощения, отвечающие за колебания (MgMgMg)–OH, (MgMgAl)–OH, ($MgFe^{+2}Fe^{+2}$)–OH (3709,9, 3671,0 $см^{-1}$), имеют слабую интенсивность. Для всех исследуемых вспученных образцов общим явилось закономерное отсутствие полос поглощения, относящихся к колебаниям молекулярной воды. При этом сохранились полосы поглощения, соответствующие колебаниям 3Mg(Fe, Al)–OH в октаэдрическом слое. Для пластин черного цвета — это 3656,0 $см^{-1}$ ($MgFe^{+2}Fe^{+2}$)–OH и 3703,9 $см^{-1}$ (MgMgMg)–OH, для пластин золотистого цвета — 3659,0 $см^{-1}$ (MgMgAl)–OH, ($MgFe^{+2}Fe^{+2}$)–OH и 3703,9 $см^{-1}$ (MgMgMg)–OH.

Данные РФА коррелируют с представленными ИК-спектрами. Чем ниже интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям $Mg(Fe, Al)_3$–OH, тем больше сдвиг базального рефлекса в сторону меньших межплоскостных расстояний.

Керамика из вспученного вермикулита

Для определения влияния отмеченной неоднородности вспученного вермикулита на его пове-

дение при использовании в качестве компонента теплоизоляционных изделий был проведен предварительный эксперимент на керамических образцах. Вспученный вермикулит с размерами частиц 3–4 мм, используемый в качестве пористого наполнителя, для сравниваемых образцов отличался цветом, что соответствовало разной степени вспучивания. Состав шихты, мас. %: вспученный вермикулит 60, каолинитовая глина 40, крахмал (сверх 100 %) 6. Из шихты методом полусухого прессования при давлении P = 1 МПа получали образцы и обжигали их по режиму: 300 °С (0,5 ч), 450 °С (2 ч), 850 °С (1,5 ч), 1020 °С (1 ч).

Результаты показали, что керамические образцы со вспученным вермикулитом, в котором преобладали частицы черного цвета, после обжига полностью расслоились, что могло быть обусловлено процессом дополнительного вспучивания. В то же время образцы со вспученным вермикулитом преимущественно золотистого цвета сохранили заданную форму, что позволило провести эксперимент по определению влияния давления прессования на свойства керамических образцов (рис. 6).

Видно, что при снижении давления прессования от 3 до 0,8–1 МПа происходит постепенное уменьшение плотности и прочности образцов, а затем резкое снижение этих характеристик вплоть до полной потери прочности при давлении прессования менее 0,6 МПа. Полученные данные являются следствием совместного влияния упругой деформации вспученного вермикулита и прочности глинистой связки, которые

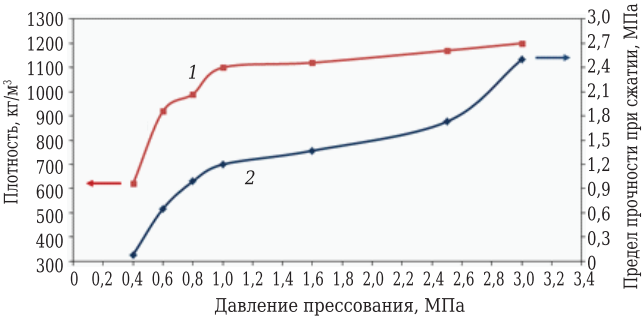


Рис. 6. Зависимость плотности (*1*) и предела прочности при сжатии (*2*) керамических образцов от давления прессования

Таблица 4. **Свойства керамовермикулитовых образцов в зависимости от способа формования и размера частиц вспученного вермикулита**

Размер частиц, мм	Свойства* образцов, полученных	
	полусухим прессованием (P = 0,6 МПа)	пластическим формованием
3–4	880 / 0,54	530 / 0,21
1–2	1120 / 0,91	620 / 0,45

* В числителе — плотность, кг/м³; в знаменателе — предел прочности при сжатии, МПа.

изменяются в зависимости от приложенного давления. Проведенный эксперимент показал, что формование образцов на основе вспученного вермикулита методом полусухого прессования позволяет получать достаточно прочные образцы плотностью 980–1000 кг/м³ при давлении 0,8–3,0 МПа.

Несмотря на то, что проведенный эксперимент показал предпочтительность использования наиболее полно вспученных вермикулитовых частиц, для дальнейших опытов было решено использовать коммерческий вспученный вермикулит, содержащий частицы разного цвета. Такое решение было обусловлено технологической целесообразностью, которая исключала на данном этапе возможность эффективного разделения частиц по цветовому признаку. Были использованы две фракции размерами 1–2 и 3–4 мм.

Для снижения плотности образцов параллельно был использован метод пластического формования, при котором глинистую связку доводили до состояния шликера, в который затем вводили вспученный вермикулит. Сырец высушивали при комнатной температуре в течение 100 ч, а затем при 100 °С в течение 1 ч. Дальнейший обжиг вели по режиму, аналогичному для прессованных образцов.

Сравнение влияния размера частиц на свойства керамовермикулита, полученного методом полусухого прессования и пластического формования, приведено в табл. 4. Из табл. 4 видно, что применение частиц размерами 3–4 мм без сортировки по цвету и, соответственно, по степени вспучивания приводит к уменьшению плотности и прочности образцов по сравнению с показателями, полученными для керамических образцов с частицами вермикулита преимущественно золотистого цвета (предел прочности при сжатии 0,65 МПа, плотность 920 кг/м³, см. рис. 6). При этом независимо от способа формования уменьшение размера частиц до 1–2 мм позволяет улучшить основные показатели свойств. Одной из причин этого может служить меньшее влияние эффекта дополнительного вспучивания, который при прочих равных условиях сильнее выражен у более крупных фракций. Кроме того, разная морфология образцов также оказывает влияние. Как видно из рис. 7, микроструктура спеченных образцов представлена частицами вспученного вермикулита и глинистой связкой.

Однако характер распределения этих составляющих неодинаков. Частицы размерами 1–2 мм достаточно равномерно распределены по объему образца, заполненному глинистой связкой. В то же время при использовании частиц размерами 3–4 мм связующее лишь частично заполняет пространство между ними, преимущественно тонкими прослойками. Это

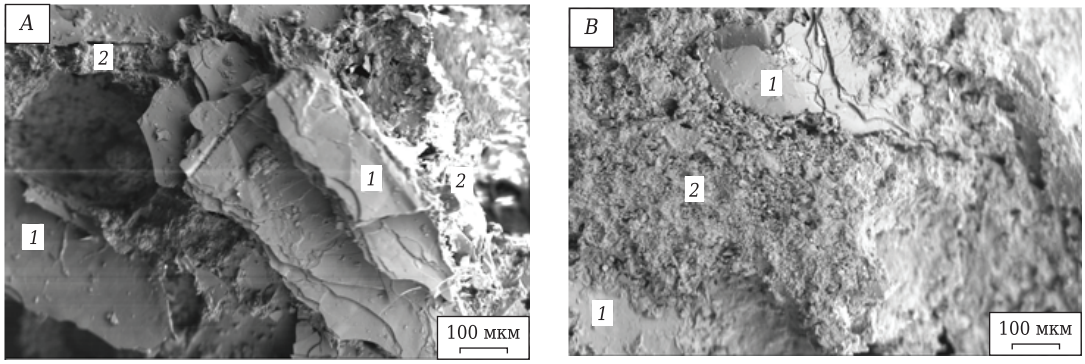


Рис. 7. Микроструктура керамических образцов на основе вспученного вермикулита фракций 3–4 (*A*) и 1–2 мм (*B*), полученных методом пластического формования: *1* — частицы вспученного вермикулита; *2* — глинистая связка

свидетельствует о необходимости изменения соотношения глинистая связка : вспученный вермикулит в зависимости от размера частиц последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• Фазовый состав вспученного материала представлен гидрофлогопитом с флуктуациями элементного состава, обусловленными соответствующей неоднородностью исходного сырья.

• Показано, что цвет материала может являться индикатором степени вермикулитизации и дегидратации гидрофлогопита.

• Термообработка вермикулитового концентрата на производстве при температуре 1000 °С является недостаточной для сырья данного месторождения, поскольку потеря связанной воды во флогопите происходит при более высоких температурах по сравнению с чистым вермикулитом.

• Использование не полностью вспученного вермикулита в качестве пористого наполнителя в керамовермикулитовых изделиях, полученных методом полусухого прессования, вызывает разрушение изделий после обжига.

• Уменьшение размеров частиц от 3–4 до 1–2 мм приводит к повышению прочности и плотности образцов одного шихтового состава. Керамовермикулитовые изделия имеют плотност 880 и 1120 кг/м^3, предел прочности при сжатии 0,54 и 0,91 МПа (полусухое прессование) и 530 и 620 кг/м^3, 0,2 и 0,45 МПа (пластическое формование) соответственно для 3–4 и 1–2 мм. Для оптимизации свойств при использовании частиц вспученного вермикулита разного размера необходимо регулировать соотношение вспученный вермикулит : связующее.

* * *

Выражаем благодарность сотрудникам Центра передовых технологий при Министерстве Инновационного развития Республики Узбекистан с. н. с. О. М. Турсункулову, м. н. с. А. Сапаевой и м. н. с. Н. Э. Искандарову за помощь в проведении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства инновации РУз.

Библиографический список

1. ***Suvorov, S. A.*** A physicochemical study of properties of integrated high-temperature heat-insulating materials / *S. A. Suvorov, V. V. Skurikhin* // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 3. — P. 165–171. DOI: 10.1023/B:REFR.0000036723.57816.04.

Суворов, С. А. Физико-химические исследования и свойства интегрированных высокотемпературных теплоизоляционных материалов / *С. А. Суворов, В. В. Скурихин* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 18–24.

2. ***Shcherbina, N. F.*** Synthesis of high-temperature phases on vermiculite filler / *N. F. Shcherbina, T. V. Kochetkova, S. V. Bastrygina, N. N. Grishin* // Glass and Ceramics. — 2014. — Vol. 71, № 5/6. — P. 201–204 (Russian Original : Nos. 5–6, May–June, 2014). DOI: 10.1007/s10717-014-9652-8.

3. ***Булатов, Ф. М.*** Мессбауэровская спектроскопия в изучении стадийных превращений в ряду флогопит – гидрофлогопит – вермикулит / *Ф. М. Булатов* // Проблемы поисков и оценки минерально-сырьевых ресурсов : тез. докл. Всеросс. совещания. — М. : Изд-во ВИМС, 1980. — С. 73, 74.

4. ***Sutcu, M.*** Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks / *M. Sutcu* // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 2819–2827. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.10.102.

5. ***Suvorov, S. A.*** Vermiculite — a promising material for high-temperature heat insulators / *S. A. Suvorov, V. V. Skurikhin* // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 186–193. http://dx.doi.org/10.1023/A:1026312619843.

Суворов, С. А. Вермикулит — перспективный материал для производства высокотемпературной теплоизоляции / *С. А. Суворов, В. В. Скурихин* // Новые огнепоры. — 2003. — № 2. — С. 44–52.

6. ***Al-Ani, Thair.*** Clay and clay mineralogy: physical-chemical properties and industrial uses / *Thair Al-Ani, Olli Sarapää* // Geologian Tutkuskeskus. — 2008. — № 19. — P. 6–15. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/m19_3232_2008_41.pdf.

7. ***Спирина, В. С.*** Исследование составов, технологии и свойств теплоизоляционных керамовермикулитовых изделий : автореф. дис. … канд. техн. наук. — Челябинск, 1972. — 19 с. https://search.rsl.ru/ru/record/01007461257/.

8. ***Yoder, H. S.*** Phlogopite synthesis and stability range / *H. S. Yoder, H. P. Eugster* // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1954. — Vol. 6, issue 4. — P. 157–168. https://doi.org/10.1016/0016-7037(54)90049-6.

9. ***Wones, D. R.*** A low pressure investigation of the stability of phlogopite / *D. R. Wones* // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1967. — Vol. 31, issue 11. — P. 2248–2253. DOI: 10.1016/0016-7037(67)90064-6.

10. ***Zolotov, M. Yu.*** Stability of micas on the surface of Venus / *M. Yu. Zolotov, B. Fegley, K. Lodders* // Planetary and Space Science. — 1998. — Vol. 47, issue 1/2. — P. 245–260. DOI: 10.1016/S0032-0633(98)00079-8.

11. ***Tapik, Şaban.*** Investigation of the effect of vermiculite (Yıldızeli / Sivas) addition on the properties of ceramic porcelain / *Şaban Tapik, Umut Önen, Tahsin Boyraz* // J. Sci. Eng. — 2019. — Special Issue. — P. 513–520. https://fenbildergi.aku.edu.tr/wp-content/uploads/2019/10/68-ES108.pdf.

12. ***Wegrzyn, A.*** Adsorbents for iron removal obtained from vermiculite / *A. Wegrzyn, L. Chmielarz, P. Zjezdzałka* [et al.] // Acta Geodynamica et Geomaterialia. — 2013. — Vol. 10, № 3. — P. 353–361. https://www.irsm.cas.cz/materialy/acta_content/2013_doi/Wegrzyn_AGG_2013_0034.pdf. DOI: 10.13168/AGG.2013.0034.

13. ***Marcos, Celia.*** Structural changes in vermiculites Induced by temperature, pressure, irradiation, and chemical treatments / *Celia Marcos* // Clay Science and Technology. — 2020. — June. https://www.intechopen.com/chapters/72096. DOI: 10.5772/intechopen.92436.

14. ***Досанова, Г. М.*** Характеристика вермикулитов Тебинбулакского месторождения Республики Каракалпакстан / *Г. М. Досанова, Н. Х. Талипов, И. А. Левицкий* // Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества — взгляд в будущее : сборник статей II Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения-2019», Минск, 11–12 декабря 2019 г. : в 3 т. Т. 2. — Минск : БГТУ, 2020. — С. 62–66. https://elib.belstu.by/handle/123456789/33129.

15. ***Попов, Е. Л.*** Результаты технологических исследований двух проб вермикулитовой руды месторождения Тебинбулак / *Е. Л. Попов, Х. Ахмедов, Г. Р. Хабибуллаева* // Горный вестник Узбекистана. — 2010. — № 4 (43). — С. 84–87. http://gorniyvestnik.uz/assets/uploads/pdf/2010-oktyabr-dekabr.pdf.

16. ***Хайдаров, И. Н.*** Исследование ИК-спектральных анализов тебинбулакского и модифицированного вермикулита для получения суспензионного антипирена / *И. Н. Хайдаров, Р. И. Исмаилов, О. Х. Хасанов* // UNIVERSUM. Технические науки. — 2020. — № 11 (80). — С. 52–57. https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10848.

17. ***Beran, A.*** Infrared spectroscopy of micas / *A. Beran* // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. — 2002. — Vol. 46. — P. 350–369. DOI: 10.2138/rmg.2002.46.07.

18. ***Vedder, W.*** Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica / *W. Vedder* // The American Mineralogist. — 1964. — Vol. 19. — P. 736–768. https://eurekamag.com/research/018/642/018642161.php.

19. ***Costa, T. M. H.*** Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders / *T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. V. Benvenutti, J. A. H. da Jornada* // J. Non-Cryst. Solids. — 1997. — Vol. 220, № 2, 3. — P. 195–201. https://doi.org/10.1016/S0022-3093%2897%2900236-6.

20. ***Хохуля, М. С.*** Влияние водной среды на структуру и технические свойства кристаллов флогопита в условиях его длительного хранения / *М. С. Хохуля, М. В. Маслова, Л. Б. Герасимова* // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2013. — № 2. — С. 180–192. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20502557. ■

Получено 22.02.22
© М. Х. Руми, Э. М. Уразаева, Ш. Р. Нурматов, Ш. К. Ирматова, М. А. Зуфаров, Ш. А. Файзиев, Э. П. Мансурова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

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

УДК 620.22-419-033:666.3

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ

Повышенная устойчивость к нагреву является одним из важных требований при создании перспективных материалов и изделий из них. Такому требованию потенциально удовлетворяют функциональные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами керамики и обладающие высокими физико-механическими свойствами. По причине доступности и высокой технологичности существенную часть металломатричных материалов составляют композиционные материалы на основе алюминия и его сплавов. В настоящей статье предлагается новый способ получения дисперсно-армированных алюмоматричных композиционных материалов, основанный на совмещении метода порошковой металлургии и метода in situ. Технический результат предлагаемого способа — исключение затрат на специальное оборудование и оснастку для создания как механического давления на заготовку в процессе нагрева, так и вакуума или среды инертного газа.

Ключевые слова: *композиционные алюмоматричные материалы, метод in situ, дисперсное армирование, дисперсно-армированные частицы керамики.*

Устранение несоответствия между требованиями новой техники к конструкционным материалам и возможностями классических сплавов в настоящее время возможно путем создания композиционных материалов, имеющих преимущество по прочности, жесткости, износостойкости, трещиностойкости и повышенной температуре эксплуатации. Таким требованиям потенциально удовлетворяют функциональные металломатричные композиционные материалы, обладающие, как правило, наилучшими физико-механическими свойствами при меньшей плотности и позволяющие работать при более высоких нагрузках, скоростях, температурах, агрессивности сред и т. д. [1–4].

Современное машиностроение испытывает недостаток в материалах с высокими механическими свойствами и термической стойкостью, поэтому повышение рабочей температуры является одной из важных задач при создании перспективных материалов и изделий из них [5]. Среди них на первом месте по объему применения находятся композиционные материалы на основе алюминиевых и титановых матриц, армированных частицами и волокнами. Композиционные материалы на основе титановых и интерметаллидных титановых сплавов, армированные волокнами, применяют, например, в высоконагруженных элементах конструкций: лопатках компрессоров и турбин, тягах, рычагах, сосудах высокого давления. Низконаполненные дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе алюминия используют в гидравлических системах, элементах силового набора, в обшивках топливных баков; высоконаполненные композиционные материалы с алюминиевой матрицей — в силовой электронике (импульсные источники питания, системы управления электрическими приводами, IGBT-модули и др.) [6, 7].

Потребность в легких и прочных материалах в современных условиях эксплуатации машин и механизмов достаточно велика (рис. 1). Улучшенные физико-механические свойства делают композиционные материалы безальтернативными для применения в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий авиационно-космической техники, наземных, энергетических, нефте-, газоперекачивающих, транспортных системах и в новых областях общего и специального машиностроения. Керамические композиционные материалы отвечают более высоким требованиям по удельной прочности материалов и топливной эффективности двигательных установок, уровню шума и показателям

✉

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

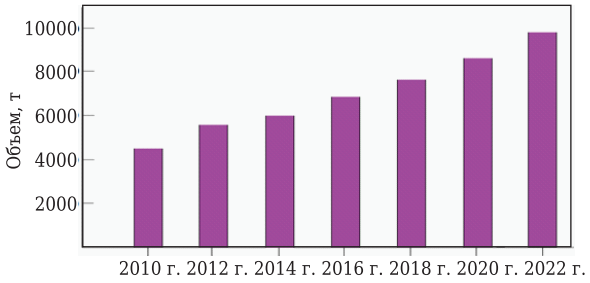


Рис. 1. Количество металломатричных композиционных материалов, используемых в промышленности

отрицательного воздействия на окружающую среду.

Значительную часть металломатричных материалов составляют композиционные материалы на основе алюминия и его сплавов по причине их доступности, низкой плотности и высокой технологичности. Упрочнение алюминиевых сплавов производится карбидами, нитридами, оксидами и другими дисперсными частицами [8–10], что обеспечивает возможность разработки материалов для специализированного применения [10–12].

Дисперсно-армированные алюмоматричные композиты можно получать разными способами, большую часть которых можно разделить на три группы: жидкофазные, твердофазные и гетерофазные.

Твердофазные способы заключаются в предварительном совмещении (объединении) исходных компонентов в твердом порошкообразном состоянии — металлической матрицы и армирующих элементов. Затем следует прессование с последующим спеканием [13–16].

Жидкофазные методы получения композиционных материалов обычно состоят из трех основных этапов: плавления матричного сплава, введения армирующих компонентов, кристаллизации расплава. Требуемая структура матрицы в основном зависит от условий ее кристаллизации и может существенно повлиять на распределение армирующих частиц в объеме композиционного материала [16–18]. Жидкофазные методы являются наиболее универсальными, поскольку позволяют получать изделия разных форм и размеров в условиях серийного и крупносерийного производства.

В настоящее время часто применяют метод in situ, при котором наполнитель синтезируется из исходных компонентов непосредственно в процессе получения композиционного материала [19]. При этом устраняются трудности, присущие смачиванию и объединению отдельных компонентов, что наблюдается при других методах получения композиционных материалов. Кроме образования керамических и оксидных частиц в металлических расплавах за счет реакции взаимодействия составных элементов или реакций термического разложения возможен синтез интерметаллических и металлических армирующих частиц [1, 20].

Отмеченные распространенные способы синтеза металломатричных композиционных материалов имеют сильные и слабые стороны. Так, твердофазные способы часто не обеспечивают прочную связь армирующих частиц с металлической матрицей. Жидкофазные способы требуют защиты металлического расплава от окисления, в первую очередь кислородом воздуха. Кроме того, при использовании метода замешивания армирующие частицы при прекращении перемешивания распределяются в матрице неравномерно [21, 22]. При этом существенными компонентами себестоимости металломатричных композиционных материалов являются затраты на специальное оборудование и оснастку, а также энергозатраты.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе предлагается новый способ получения дисперсно-армированных алюмоматричных композиционных материалов, основанный на совмещении метода порошковой металлургии и метода in situ [23, 24]. При этом комбинируются технологические операции, минимизирующие основные недостатки твердофазного и жидкофазного методов синтеза композитов. Способ заключается в смешивании реакционной смеси из термореагирующих компонентов в виде порошков металлов, углерод-, или азот-, или бор-, или кремнийсодержащих соединений и матричного компонента. Бор не растворяется в алюминии и образует с ним тугоплавкие и имеющие высокую твердость бориды [25].

В эксперименте использовали порошки различных металлов: первичного алюминия (марка А0), первичного магния (марка Мг90), первичного цинка (марка Ц0), технического титана (марка ВТ1-00), которые получали пилением монолитных образцов. Для синтеза композитов использовали также карбонат никеля $NiCO_3$ в качестве прекурсора оксида никеля (II) и паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})\cdot 4H_2O$, являющийся прекурсором металлического вольфрама и других его соединений.

Для подготовки шихты исходные компоненты перетирали в агатовой ступке до однородного состояния. Достижение однородности шихты контролировали с помощью оптического микроскопа. Заготовки образцов получали прессованием шихты под давлением 1000 МПа в цилиндрической пресс-форме.

Для устранения в процессе синтеза соединения поверхности образцов с защитной средой использовали порошок обезвоженного оксида

бора B_2O_3. После обработки этим оксидом поверхности сформованные образцы помещали в расплавленный алюминий для устранения окисления синтезируемого алюмоматричного композиционного материала. Алюминий плавили в электрической печи сопротивления в корундовом тигле. Заготовки выдерживали в расплавленном алюминии в течение 45 мин при 800 °С для расплавления матричного металла в составе сформованной заготовки, термической деструкции вещества — прекурсора дисперсного наполнителя матрицы и удаления газообразных веществ, образующихся при разложении прекурсора. Затем заготовки извлекали из расплава и охлаждали при комнатной температуре. После охлаждения заготовки оставшуюся на поверхности пленку алюминия механически удаляли. Фазовый состав полученного композита исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным недостатком метода жидкофазного замешивания дисперсных частиц в матричном расплаве является сложность управления их равномерным распределением для получения однородной гетерогенной структуры композиционного материала. Для иллюстрации этого положения было проведено оптическое моделирование процесса. В качестве модельной жидкости использовали 80 %-ный водно-глицериновый раствор, а в качестве частиц — пластиковые овалы, втулки и кольца. Как показало проведенное моделирование, независимо от продолжительности, интенсивности перемешивания и формы частиц после прекращения перемешивания происходит их перераспределение в объеме — осаждение или всплытие (рис. 2). Вследствие потоков жидкости, возникающих при работе мешалки, частицы после прекращения перемешивания увлекаются этими потоками и совершают сложные движения в процессе осаждения (всплытия).

Скорость перемещения частиц в потоке жидкости и время t осаждения или всплытия также зависят от их формы (рис. 3).

Рассмотрим влияние параметров жидкости (вязкости μ и плотности ρ) на скорость осаждения стеклянного шарика диаметром 3,5 мм (табл. 1) и частицы карбида титана диаметром 0,1 мм (табл. 2 и 3).

Скорость осаждения частиц прямо пропорциональна отношению плотности к динамической вязкости для разных жидкостей (рис. 4).

Поведение армирующих частиц не зависит от вида жидкости. После прекращения переме-

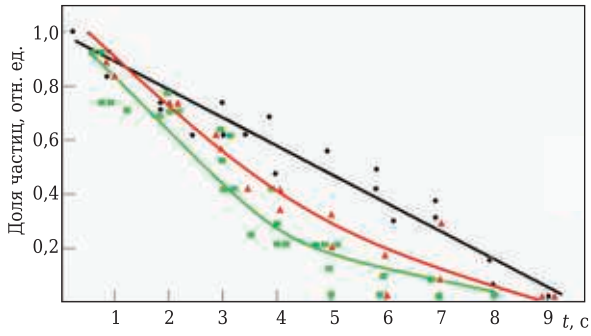


Рис. 3. Изменение доли частиц в объеме жидкости после прекращения перемешивания. Модельная жидкость — 80 %-ный водно-глицериновый раствор: ● — втулка; ▲ — кольцо; ■ — овал

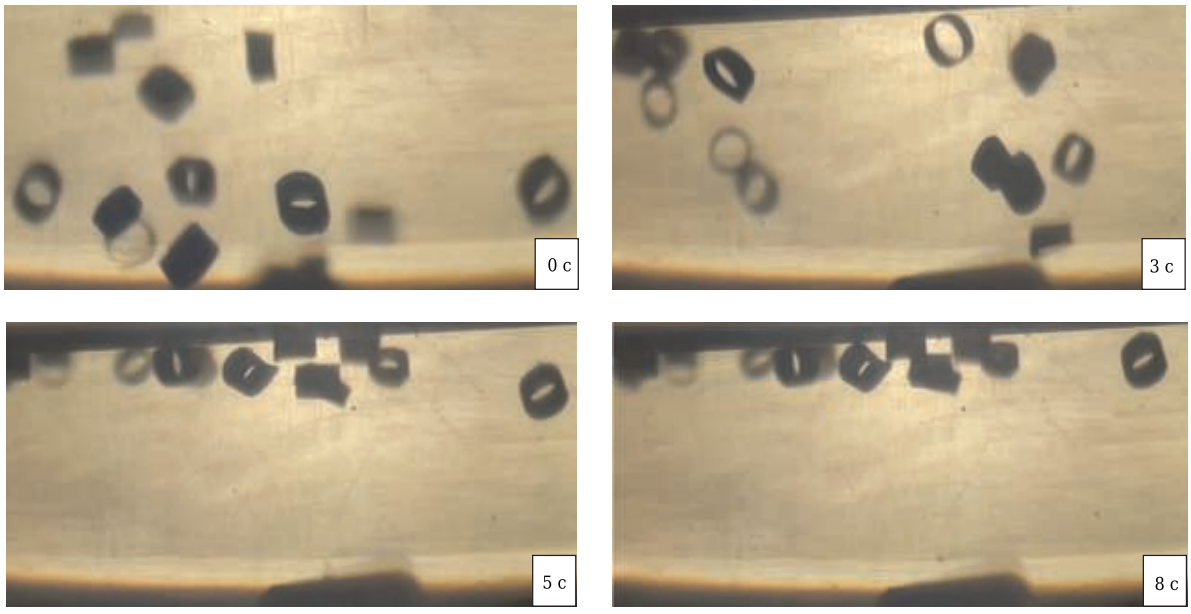


Рис. 2. Видеоряд всплытия совокупности частиц «кольцо» в зависимости от времени после прекращения перемешивания (0, 3, 5 и 8 с)

Таблица 1. **Влияние параметров жидкости на скорость осаждения шарика***

Среда	ρ, кг/м³	μ, мПа·с	ρ/μ, с/м²	ln ρ/μ	*v*, мм/с	ln*v*
Вода	998	1	998000	13,81	7150,24	8,87
Водный раствор глицерина:						
40 %-ный	1099,11	3,72	295456,99	12,59	1740,83	7,46
50 %-ный	1126	6,0	187666,67	12,14	1049,41	6,96
60 %-ный	1154	10,8	106851,85	11,58	565,71	6,33
70 %-ный	1181	22,5	52488,89	10,86	263,54	5,57
80 %-ный	1209	62	19500	9,88	92,63	4,53
90 %-ный	1235	234,6	5264,28	8,57	23,74	3,17
95 %-ный	1249	543,5	2298,06	7,73	10,07	2,31
97 %-ный	1254	800,0	1567,5	7,36	6,80	1,92
Глицерин	1260	1480	851,35	6,75	3,65	1,29
Масло касторовое	960	987	97264	6,88	7,50	2,01
Керосин	800	2,17	368663,0	12,81	3903,64	8,27
Пропиленгликоль:						
25 %-ный	1024	2,86	358041,96	12,79	2439,45	7,80
38 %-ный	1036	4,56	227192,98	12,33	1512,45	7,32
47 %-ный	1044	6,26	166773,16	12,02	1093,19	6,99
Этиленгликоль:						
20 %-ный	1030	1,62	24242,42	13,34	4204,12	8,34
34 %-ный	1055	2,32	454741,38	13,03	2918,12	7,98
52 %-ный	1082	4,87	222176,61	12,31	1353,17	7,21
Сахароза:						
20 %-ная	1081	1,97	548730,96	13,29	3348,54	8,11
40 %-ная	1176,5	6,22	189147,91	12,15	958,14	6,86
60 %-ная	1286,4	56,7	22687,83	10,03	92,18	4,52

* Значения плотности и вязкости жидкостей приняты по данным [26, 27].

Таблица 2. **Влияние параметров жидкости на скорость осаждения частицы TiC диаметром 100 мкм***

Среда	ρ, кг/м³	μ, мПа·с	ρ/μ, с/м²	ln ρ/μ	*v*, мм/с	ln*v*
Вода	998	1	998000	13,81	21,23	3,05
Этиленгликоль 20 %-ный	1030	1,62	635802	13,34	13	2,56
Керосин	800	2,17	368663,0	12,81	10,28	2,33
Пропиленгликоль 25 %-ный	1024	2,86	358041,96	12,79	7,37	1,99
Сахароза 20 %-ная	1081	1,97	548730,96	13,29	10,55	2,35
Водный раствор глицерина:						
40 %-ный	1099,11	3,72	295456,99	12,59	5,56	1,71
50 %-ный	1126	6,0	187666,67	12,14	3,42	1,23
60 %-ный	1154	10,8	106851,85	11,58	1,89	0,63

* Значения плотности и вязкости жидкостей приняты по данным [26, 27].

Таблица 3. **Влияние параметров жидкого алюминия на скорость осаждения частицы TiC диаметром 100 мкм***

Температура, °С	ρ, кг/м³	μ, мПа·с	ρ/μ, с/м²	ln ρ/μ	*v*, мм/с	ln*v*
670	2366	1,37	2366001,36	14,67	10,11	2,31
700	2357	1,25	1885600,0	14,45	11,11	2,41
800	2350	1,12	2098214,28	14,55	12,44	2,52
825	2332	1,02	2286274,51	14,64	13,75	2,62
900	2304	0,875	2633142,86	14,78	16,30	2,79
925	2298	0,810	2837037,04	14,85	17,55	2,86

* Вязкость и плотность жидкого алюминия в зависимости от температуры приняли по данным [28].

шивания частицы, увлекаемые круговыми потоками, совершают сложные движения в процессе осаждения (всплытия). Вследствие этого частицы распределяются в объеме матрицы неравномерно. Они скапливаются либо вокруг мешалки, либо у стенок сосуда, захватываемые двумя приблизительно симметричными потоками вторичной циркуляции жидкости (расплава).

В ходе экспериментов были синтезированы алюмоматричные композиционные материалы разного состава. Структуру алюмоматричных композиционных материалов и карты распределения химических элементов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SNE 4500M. Установлено, что разработанный способ обеспечивает получение композицион-

ных материалов, характеризующихся монолитной структурой с равномерным распределением входящих в ее состав компонентов. Например, был синтезирован алюмоматричный композиционный материал, армированный оксидом никеля (II). В качестве прекурсора NiO использовали $NiCO_3$. Получены также образцы из исходной термореагирующей смеси, содержащей порошки алюминия, титана и паравольфрамата аммония. Полученный металломатричный композит содержит 48,3 % Al_3Ti и 20,6 % WO_3. Результаты рентгенофазового анализа (РФА, рис. 5) свидетельствуют о протекании в процессе синтеза композиционного материала высокотемпературных химических процессов, обеспечивающих образование in situ (по месту) функциональных интерметаллидных и оксидных армирующих фаз.

При использовании в качестве компонента исходной шихты аморфного бора разработанный технологический процесс позволяет производить композиты с высоким комплексом физико-механических свойств. Материалы с концентрацией бора 20–40 %, имеющие большое значение для эффективного захвата тепловых нейтронов, могут найти применение в качестве специальных конструкционных жаропрочных материалов низкой плотности, способных защищать от нейтронного излучения. Наряду с механическими свойствами на высокую жаропрочность указывают результаты исследования влияния температуры длительного отжига на структуру материалов.

Холодное прессование исходной порошковой шихты и применение расплавленного алюминия в качестве защитной среды, в которой происходит синтез композита, существенно упрощают технологический процесс получения алюмоматричных композиционных материалов. Упрощение достигается за счет исключения технологических операций, связанных как с

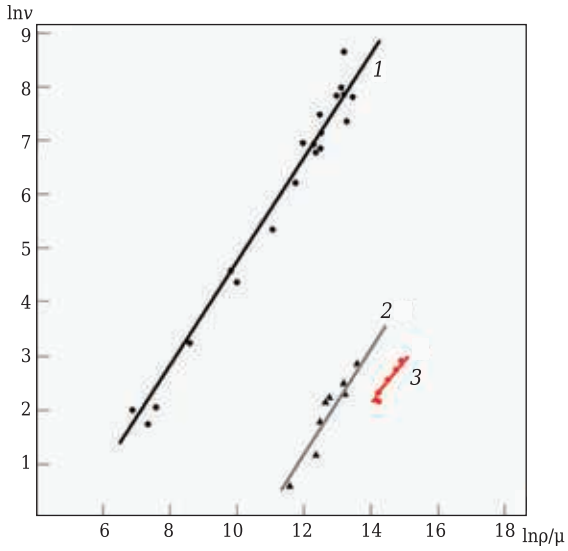


Рис. 4. Влияние параметров жидкости (вязкости μ и плотности ρ) на скорость осаждения *ν* стеклянного шарика диаметром 3,5 мм (*1*) и частицы карбида титана диаметром 0,1 мм в глицерине (*2*) и жидком алюминии (*3*)

обеспечением механического давления на заготовку в процессе нагрева, так и с вакуумированием реакционного пространства или с его заполнением инертным газом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Перемешивание не обеспечивает равномерное / однородное распределение дисперсных частиц наполнителя по всему объему жидкой матрицы:

– в процессе перемешивания частицы скапливаются либо на периферии сосуда вследствие вращательного движения всего объема жидкости, либо в области воронки;

– после прекращения перемешивания частицы постепенно осаждаются (всплывают),

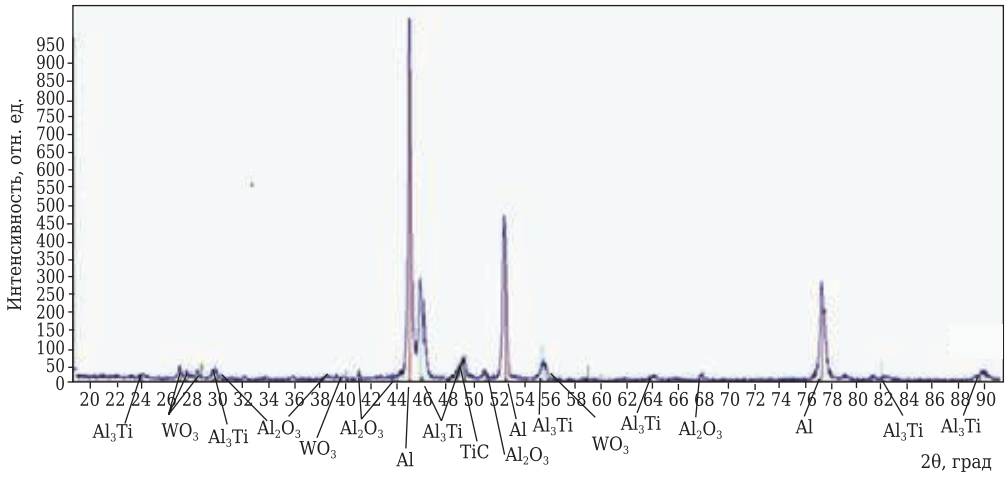


Рис. 5. Дифрактограмма алюмоматричного композиционного материала из исходной термореагирующей смеси, содержащей порошки алюминия, титана и паравольфрамата аммония

дополнительно увлекаясь при этом постепенно затухающим вращательным движением всего объема жидкости как единого целого.

2. Разработан способ синтеза функциональных алюмоматричных композиционных материалов совмещением методов порошковой металлургии и in situ. Комбинирование технологических операций, а также использование веществ-прекурсоров способствуют минимизации основных недостатков отдельно взятых твердо- и жидкофазного методов синтеза композитов.

3. Синтезированы экспериментальные образцы алюмоматричных композиционных материалов, армированных функциональными частицами. Результаты электронной микроскопии и РФА подтверждают равномерное / однородное распределение дисперсных частиц наполнителя по всему объему композиционного материала.

4. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности способа с точки зрения эффективного армирования металлической матрицы широким спектром функциональных частиц, способных обеспечить композиционному материалу заданные свойства.

* * *

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания, тема № 0833-2020-0007.

Библиографический список

1. ***Курганова, Ю. А.*** Конструкционные металломатричные композиционные материалы / *Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков.* — М. : МГТУ, 2015. — 144 с.

2. ***Wyatt, B. C.*** 2D transition metal carbides (MXenes) in metal and ceramic matrix composites / *B. C. Wyatt, S. K. Nemani, B. Anasori* // Nano Convergence. — 2021. — Vol. 8, № 16. — 11 p. https://doi.org/10.1186/s40580-021-00266-7.

3. ***Витязь, П. А.*** Синтез наноструктурированных градиентных материалов с управляемой термобарической обработкой и модифицированием / *П. А. Витязь, В. Т. Сенють, М. Л. Хейфец* [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения. — 2016. — № 5. — С. 302–307.

4. ***Babak, V. P.*** Antifriction Nanocomposite Coatings that Contain Magnesium Carbide / *V. P. Babak, V. V. Shchepetov, S. D. Harchenko* // J. Frict. Wear. — 2019. — № 6. — P. 593–598. DOI https://doi.org/10.3103/S1068366619060035.

5. ***Батиенков, Р. В.*** Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (Обзор) / *Р. В. Батиенков, Н. П. Бурковская, А. Н. Большакова, А. А. Худнев* // Труды ВИАМ. — 2020. — № 6/7 (89). — С. 45–61. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.

6. ***Балинова, Ю. А.*** Высокотемпературные теплозащитные, керамические и металлокерамические композиционные материалы для авиационной техники нового поколения / *Ю. А. Балинова, Д. В. Гращенков, А. А. Шавнев* [и др.] // Вестник концерна ВКО «Алмаз-Антей». — 2020. — Т. 2. — С. 83–92. https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-2-83-92.

7. ***Сорокин, О. Ю.*** Высокотемпературные композиционные материалы с многослойной структурой (Обзор) / *О. Ю. Сорокин, Б. Ю. Кузнецов, Ю. В. Лунегова, В. С. Ерасов* // Труды ВИАМ. — 2020. — № 4/5 (88). — С. 42–53. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53.

8. ***Chen, C.-L.*** In-situ dispersed La oxides of Al6061 composites by mechanical alloying / *C.-L. Chen, C.-H. Lin* // J. Alloys Compd. — 2019. — Vol. 775. — P. 1156–1163. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.093.

9. ***Singh, H.*** Dry Sliding Friction and Wear Behaviour of AA6082-TiB_2 in Situ Composites / *H. Singh, M. I. U. Haq, A. Raina* // Silicon. — 2020. — № 12. — P. 1469–1479. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00237-y.

10. ***Jeevan, V.*** Fabrication and Characterization of AA6082 ZTA Composites by Powder Metallurgy Process / *V. Jeevan, C. S. P. Rao, N. Selvaraj, G. B. Rao* // Materials Today : Proceedings. — 2018. — Vol. 5, № 1. — P. 254–260. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.080.

11. ***Guo, B.*** Improving the mechanical properties of carbon nano-tubes reinforced pure aluminum matrix composites by achieving non-equilibrium interface / *B. Guo, M. Song, J. Yi* [et al.] // Materials and Design. — 2017. — Vol. 120. — P. 56–65. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.096.

12. ***Apakashev, R. A.*** Effect of nanostructuring of aluminum, copper, and alloys on their basis wear for resistance and hardness / *R. A. Apakashev, M. L. Khazin, S. A. Krasikov* // J. Frict. Wear. — 2020. — Vol. 41, № 5. — P. 428–431. DOI: 10.3103/s1068366620050037.

13. ***Mahdavi, S.*** Fabrication and characteristics of Al6061/SiC/Gr hybrid composites processed by in situ powder metallurgy method / *S. Mahdavi, F. Akhlaghi* // J. Compos. Mater. — 2013. — Vol. 47. — P. 437–447. https://doi.org/10.1177/0021998312440898.

14. ***Zhang, J.*** Microstructure and compression strength of W/HfC composites synthesized by plasma activated sintering / *J. Zhang, S. Ma, J. Zhu* [et al.] // Metals and Materials International. — 2019. — Vol. 25. — P. 416–424. DOI: 10.1007/s12540-018-0190-8.

15. ***Feng, S. Y.*** Microstructure and mechanical properties of Al–B_4C composite at elevated temperature strengthened with in situ Al_2O_3 network / *S. Y. Feng, Q. L. Li, W. Liu* [et al.] // Rare Metals. — 2020. — Vol. 39. — P. 671–679. DOI: 10.1007/s12598-019-01279-2.

16. ***Soltani, S.*** Stir casting process for manufacture of Al–SiC composites / *S. Soltani, R. A. Khosroshahi, R. T. Mousavian* [et al.] // Rare Metals. — 2017. — Vol. 36. — P. 581–590. DOI: https://doi.org/10.1007/s12598-015-0565-7S.

17. ***Mamnooni, S.*** In-situ synthesis of aluminum matrix composite from Al–NiO system by mechanical alloying / *S. Mamnooni, E. Borhani, D. Bovand* // Metals and Materials International. — 2019. — Vol. 25. — P. 1–8. DOI: 10.1007/s12540-019-00549-z.

18. ***Kim, J. H.*** Microstructures and mechanical properties of multiphase-reinforced In situ aluminum matrix composites / *J. H. Kim, J. G. Jung, E. J. Baek* [et al.]

// Metals and Materials International. — 2019. — Vol. 25. — P. 353–363. DOI: 10.1007/s12540-018-0195-3.

19. ***Shi, Q.*** In-situ formation of particle reinforced aluminium matrix composites by laser powder bed fusion of $Fe_2O_3/AlSi_{12}$ powder mixture using laser melting/remelting strategy / *Q. Shi, R. Mertens, S. Dadbakhsh* [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2022. — Vol. 299, 117357. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117357.

20. ***Guo, L.*** Synthesis of Cu-based TiC_x composites via in-situ reaction between Cu_xTi melt and dissolvable solid carbon / *L. Guo* // Powder Technology. — 2020. — Vol. 362, № 5. — P. 375–385. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.11.122.

21. ***Ali, M.*** Review of stir casting technique and technical challenges for ceramic reinforcement particulate and aluminium matrix composites / *M. Ali* // Journal of Silicate Based and Composite Materials. — 2020. — Vol. 72, № 6. — P. 198–204. https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2020.32.

22. ***Rosso, M.*** Ceramic and metal matrix composites: routes and properties / *M. Rosso* // J. Mater. Process. Technol. — 2006. — Vol. 175, № 1–3. — P. 364–375. https://doi.org /10.1016/j.jmatprotec.2005.04.03.

23. **Заявка 2021124948 Российская Федерация.** Способ получения алюмоматричных композиционных материалов / Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Хазин М. Л., Чуркин В. А. ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» ; опубл. 24.08.2021.

24. ***Apakashev, R. A.*** Synthesizing aluminum matrix composites by combining a powder metallurgical technique and an In situ method / *R. A. Apakashev, M. L. Khazin, S. A. Krasikov* // Mater. Sci. Forum. — 2021. — Vol. 1047. — P. 20–24. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1047.20.

25. ***Ловшенко, Ф. Г.*** Алюминиевые механически легированные композиционные жаропрочные материалы с особыми физико-механическими свойствами / *Ф. Г. Ловшенко, И. А. Лозиков, А. И. Хабибуллин* // Литье и металлургия. — 2020. — Т. 3. — С. 99–111. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-99-111.

26. ***Варгафтик, Н. Б.*** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / *Н. Б. Варгафтик.* — 2-е изд., доп. и перераб. — М. : Наука, 1972. — 721 с.

27. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8 ; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — Л. : Химия, 1983. — 114 с.

28. ***Assael, M. J.*** Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron / *M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish* [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data // 2006. — Vol. 35, № 1. — P. 285. https://doi.org/10.1063/1.2149380. ■

Получено 04.02.22
© М. Л. Хазин, Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КЛИМАТ-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»

26–27 мая 2022 г. Москва, Россия

ТЕМАТИКА:

- климатические испытания материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- прогнозирование климатической стойкости материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- вопросы коррозии, старения и биоповреждений материалов, технических изделий и сложных технических систем в природных средах;
- разработка методов защиты материалов, технических изделий и сложных технических систем от коррозии, старения и биоповреждений;
- методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость;
- системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия;
- стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах;
- подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов».

https://conf.viam.ru/conf/363

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

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

УДК 666.3:546.281'261].017:539.92

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ SiSiC-КЕРАМИКИ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОЙ ПАРЫ ТРЕНИЯ

Установлены закономерности изменения трибологических характеристик гибридной пары трения сталь – SiSiC-керамика при трансформации морфологии поверхности керамики. Выявлено, что морфология шлифованной поверхности существенно влияет на трибологические характеристики пары сталь – SiSiC-керамика. Показано, что интенсификация режима шлифования увеличивает тангенциальную силу и коэффициент трения, ширину дорожки трения, площадь налипов и ширину участка износа.

Ключевые слова: *SiSiC-керамика, трибологические характеристики, шероховатость, морфология, трение, износ, режим шлифования.*

ВВЕДЕНИЕ

Повысить долговечность узлов трения способна керамика на основе карбида кремния, обладающая благоприятным комплексом показателей для формирования высокого уровня трибологических характеристик [1, 2]. Выбор оптимальных составов и режимов спекания позволил создать специализированную керамику на основе карбида кремния трибологического назначения [3–5]. Однако даже эта «целевая» керамика не обеспечивает заметного увеличения объема промышленного применения гибридных узлов трения. Одна из причин этого — нестабильность условий контактного взаимодействия деталей в гибридных узлах трения из-за постоянной структурной трансформации поверхностного слоя карбидкремниевой керамики, приводящей к непрогнозируемому разрушению этих деталей [6]. Систематизация результатов многочисленных исследований авторами аналитического обзора [7] показала, что для решения этой задачи необходимо как совершенствовать карбидкремниевую керамику трибологического назначения, так и создать условия для благоприятного контактного взаимодействия между деталями гибридного узла трения.

✉

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

Разработка технологий, формирующих мелкозернистую структуру с удлиненными зернами карбида кремния и уменьшающих содержание межзеренной фазы при ее одновременной кристаллизации, значительно улучшила трибологические характеристики карбидкремниевой керамики и повысила надежность гибридных узлов трения [8–12]. На трибологические характеристики керамики позитивно влияет также управляемая модификация ее поверхностного слоя [13, 14].

Важность учета закономерностей контактного взаимодействия между деталями сталь – керамика при создании гибридных узлов трения доказана в публикации [15]. Показана важная роль структуры и дефектности поверхностного слоя керамики после алмазного шлифования в формировании условий контактного взаимодействия между деталями гибридного узла трения, которые определяют характер разрушения керамики [16]. Изменения структуры, шероховатости, дефектности и морфологии поверхностного слоя карбидкремниевой керамики в зависимости от условий алмазного шлифования исследованы авторами публикаций [17–25]. Однако результаты этих исследований имеют ограниченную применимость из-за разрыва связи между условиями алмазного шлифования и трибологическими характеристиками карбидкремниевой керамики. Этого недостатка лишена методика исследования связи в системе режим алмазного шлифования → состояние поверхности → трибологические характеристики керамических материалов, разработанная авторами статьи [15]. С использованием этой ме-

тодики получены результаты, имеющие важное практическое значение для проектирования гибридных узлов трения.

Цель настоящей работы — изучить влияние морфологии поверхностного слоя SiSiC-керамики на трибологические характеристики гибридной пары трения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Трибологические характеристики исследовали на трибометре BAZALT-2N по схеме неподвижный стальной шарик – вращающийся керамический образец при следующем режиме трения: частота вращения ω 50 мин$^{-1}$, нормальная сила прижима $F_н$ 20 Н, диаметр дорожки трения 18 мм [15]. При испытаниях фиксировали тангенциальную силу $F_{тр}$ и коэффициент трения μ, а затем измеряли ширину дорожки трения b в восьми симметрично расположенных точках образца, площадь s налипов на дорожке трения и анализировали морфологию дорожки трения. Использовали образцы карбидкремниевой керамики размерами 25×25×5 мм, изготовленные по технологии реакционного спекания (далее — SiSiC-керамика) и шарики из стали ШХ15 (63 *HRC*) диаметром 6 мм (класс точности 40). Структура «каркасного» типа SiSiC-керамики и морфология шлифованной поверхности образцов показаны на рис. 1 [19].

Высокоплотная структура SiSiC-керамики состоит из зерен первичного карбида кремния *1* размерами до 50 мкм, образующими непрерывный каркас, полости которого заполнены многокомпонентной фазой *2*. Фаза образована плотноупакованными зернами вторичного карбида кремния, чистого кремния и углерода, а также примесями (железо и алюминий). Зерна первичного карбида кремния разрушаются по транскристаллитному механизму, а многокомпонентная фаза — по межкристаллитному. Механизм разрушения SiSiC-керамики имеет большое значение как при формировании ее поверхностного слоя при шлифовании, так и при создании условий контактного взаимодействия при трении.

Образцы SiSiC-керамики шлифовали на станке ОШ-440 алмазным кругом 1А1В2-01 100% АС6 160/125 при девяти режимах при постоянной скорость круга $v_{кр}$ 30 м/с; продольную подачу $S_{пр}$ изменяли в диапазоне 5–15 м/мин, поперечную подачу $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход, глубину шлифования t в диапазоне 0,01–0,05 мм. Морфология шлифованной поверхности образцов SiSiC-керамики характеризуется хаотичным чередованием участков, имеющих развитый (шагреневый) *3* и сглаженный (глянцевый) *4* рельефы (см. рис. 1, *б*). Отношение площадей этих участков зависит от режима шлифования.

Шероховатость *Ra* шлифованной поверхности измеряли на приборе Hommel Tester T8000 по осям x (продольное направлению выступов) и y (поперечное направлению выступов), параметры b и s — на оптическом микроскопе Stereo Discovery V12 Zeiss. Морфологию шлифованной поверхности керамики и дорожек трения изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 LMH после нанесения токопроводящей пленки в установке катодного распыления Quorum Q150R ES.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования трибологических характеристик пары сталь ШХ15 – SiSiC-керамика показаны на рис. 2. Видно, что наименьшие значения характеристик $F_{тр}$, μ и b трибопары зафиксированы при испытании образцов, шлифованных при менее интенсивных режимах. Повышение $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп}$ = = 1 мм/ход, t = 0,04 мм) приводит к увеличению $F_{тр}$ от 3,5 до 5,3 Н, μ от 0,21 до 0,45, b от 0,27 до 0,42 мм (см. рис. 2, *а*). При возрастании $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр}$ = 10 м/мин, t = = 0,04 мм) $F_{тр}$ увеличивается от 4,5 до 6,9 Н, μ от 0,23 до 0,5, b от 0,29 до 0,46 мм (см. рис. 2, *б*). Повышение t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр}$ = 10 м/мин, $S_{поп}$ = 1 мм/ход) приводит к увеличению $F_{тр}$ от 4,3 до 5,8 Н, μ от 0,21 до 0,35, b от 0,25 до 0,36 мм (см. рис. 2, *в*). Видно, что наибольшее влия-

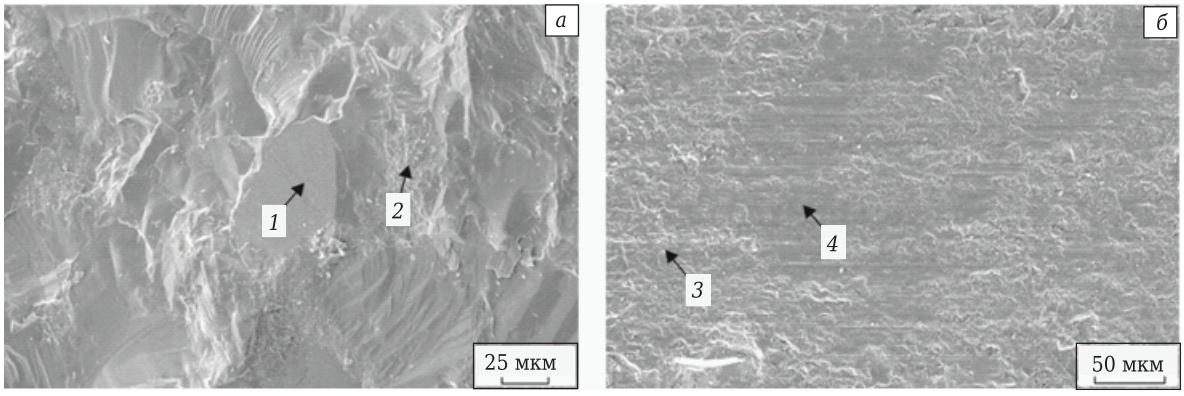


Рис. 1. Структура SiSiC-керамики и морфология шлифованной поверхности образцов

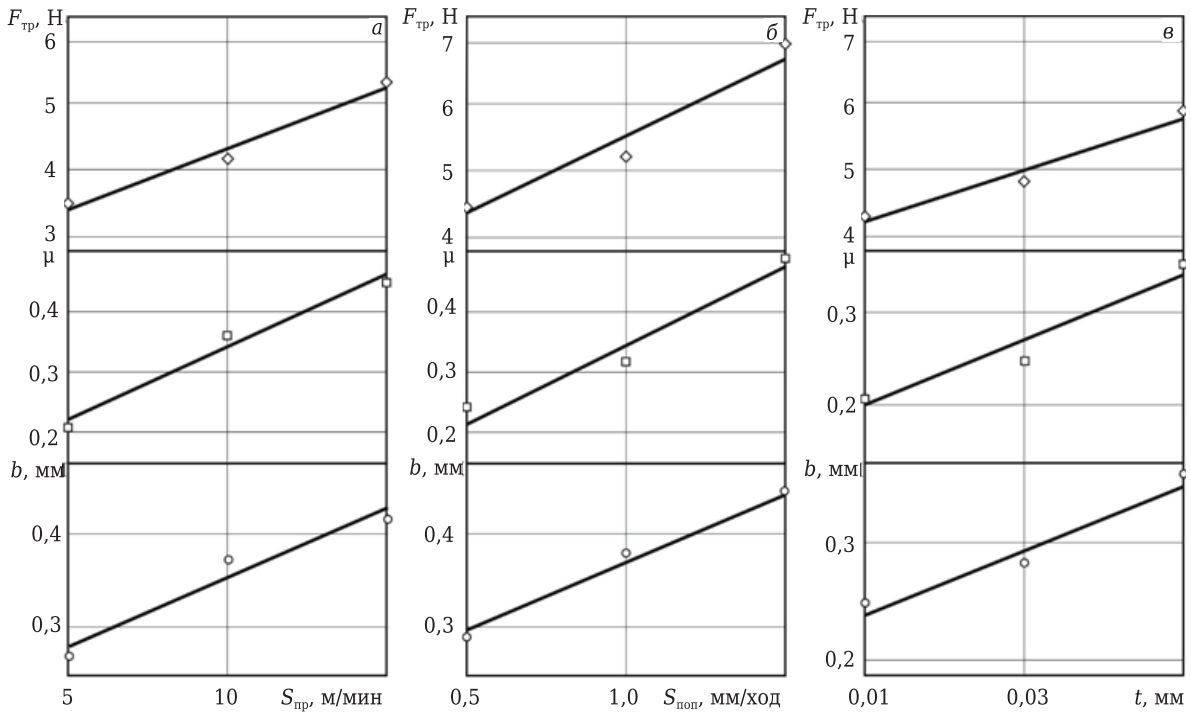


Рис. 2. Влияние параметров режима шлифования $S_{пр}$ (*а*), $S_{поп}$ (*б*) и t (*в*) на трибологические характеристики пары сталь ШХ15–SiSiC-керамика

ние на трибологические характеристики $F_{тр}$, μ и b трибопары оказывает поперечная подача $S_{поп}$.

Столь существенное влияние параметров режима шлифования на трибологические характеристики пары сталь ШХ15 – SiSiC-керамика объясняется тремя факторами: первый — исходная шероховатость и морфология шлифованной поверхности образцов в первоначальный момент трения, второй — образование налипов на дорожке трения, третий — трансформация структуры поверхностного слоя керамики из-за разрушения. Последовательно проанализируем влияние каждого фактора на установленное изменение трибологических характеристики трибопары.

Сопоставление связи режима шлифования с трибологическими характеристиками пары сталь ШХ15 – SiSiC-керамика и с шероховатостью *Ra* свидетельствует об их полной корреляции. Увеличение $S_{пр}$, $S_{поп}$ и t приводит к повышению *Ra* как вдоль, так и поперек направления шлифования, причем *Ra* поперек направления шлифования выше, чем вдоль. Установлено, что при повышении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп}$ = 1 мм/ход, t = 0,04 мм) *Ra* увеличивается от 0,36 до 0,65 мкм и от 0,61 до 0,75 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. При увеличении $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр}$ = 10 м/мин, t = = 0,04 мм) *Ra* увеличивается от 0,41 до 0,67 мкм и от 0,66 до 0,78 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. При повышении t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр}$ = 10 м/мин, $S_{поп}$ = 1 мм/ход) *Ra* увеличивается от 0,35 до 0,61 мкм и от 0,59 до 0,66 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. Анализ приведенных данных свидетельствует, что наибольшее влияние на изменение *Ra* шлифованной поверхности образцов SiSiC-керамики оказывает также поперечная подача $S_{поп}$.

Выявленное изменение шероховатости согласуется с изменением морфологии поверхностей, шлифованных при разных режимах (рис. 3). На основе анализа поверхностей образцов SiSiC-керамики, шлифованных при разных режимах, выделены три характерных морфологических рисунка, отражающие специфику их неоднородности. Фрагмент поверхности со сглаженной морфологией, формирующейся при наименее интенсивном режиме шлифования, показан на рис. 3, *а*, фрагмент с развитой морфологией, формирующейся при среднем по интенсивности режиме шлифования, — на рис. 3, *б*, фрагмент с грубой морфологией, формирующейся при наиболее интенсивном режиме шлифования, — на рис. 3, *в*.

Анализ этих характерных морфологических рисунков показывает, что их основными элементами являются чередующиеся участки *1* пластически деформированного слоя, участки *2* с разрушенными зернами первичного карбида кремния и участки *3* с разрушенной межкомпонентной фазой. Размеры и число этих участков, зависящие от параметров режима шлифования, явились базой для выделения трех характерных морфологических рисунков.

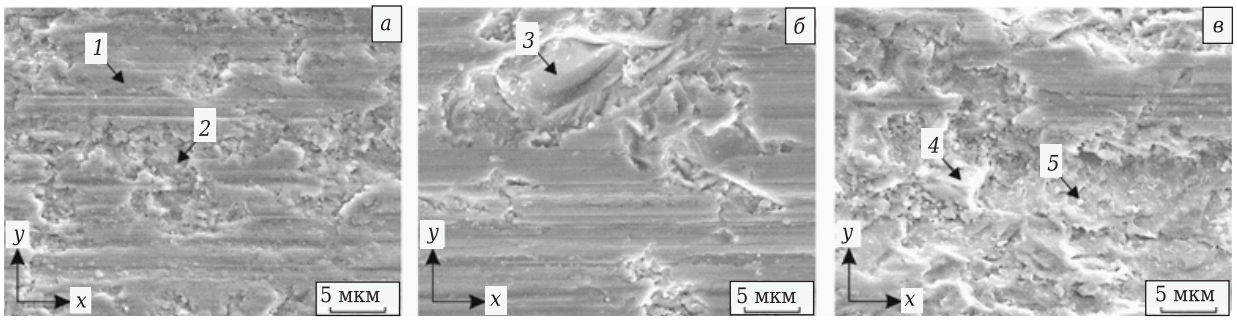


Рис. 3. Влияние режима шлифования на морфологию поверхности образцов SiSiC-керамики

Поверхность со сглаженной морфологией характеризуется преимущественно участками с пластически деформированным слоем *1* и участками с разрушенной межкомпонентной фазой *2* (см. рис. 3, *а*); *Ra* такой поверхности не превышает 0,3 и 0,5 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. Поверхность с развитой морфологией характеризуется как участками пластически деформированного слоя и разрушенной межкомпонентной фазы, так и участками с разрушенными зернами первичного карбида кремния *3* (см. рис. 3, *б*); *Ra* такой поверхности не превышает 0,4 и 0,6 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно. Поверхность с грубой морфологией обладает всеми теми же элементами морфологического рисунка, что и две предыдущие поверхности, а также имеет хорошо ограненные крупные выступы *4* и мелкие *5* (см. рис. 3, *в*); *Ra* такой поверхности более 0,6 и 0,7 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно.

Роль налипов, образовавшихся на дорожке трения, при изменении трибологических характеристик пары сталь ШХ15 – SiSiC-керамика проявляется следующим образом.

В результате контактного взаимодействия трибопары на шарике формируется площадка износа, а на образце — дорожка трения, частично покрытая налипами стали (рис. 4). Появление налипов, имеющих стохастические форму и размеры, тоже связано с переносом металла на керамику в результате срезания микростружки с шарика острыми кромками зерен первичного карбида кремния и последующего их «намазывания» в виде чешуек стали толщиной до 5 мкм на поверхность керамики. Толщина налипов плавно увеличивается в направлении скольжения, причем их передняя поверхность гладкая, а боковые и задняя поверхности имеют четко выраженные следы разрушения стали. Налипы, хаотично распределенные по дорожке трения, существенно изменяют условия контактного взаимодействия трибопары.

Внешняя поверхность налипа имеет сглаженную морфологию с трещинами, рисками и волнами, оставленными скользящим шариком (см. рис. 4, *а*). Под действием циклических силовых и тепловых нагрузок, генерируемых скользящим шариком, в налипе развиваются многочисленные трещины *4*, растущие в направлении, перпендикулярном вектору скорости $v_{об}$ вращения образца, и приводящие к разрушению *2* и отслоению *3* фрагментов налипов с образованием областей локальных разрушений. Другой механизм разрушения налипа — продавливание его локальных объемов *4* в поры, образовавшиеся на границе керамика – налип при «намазывании» чешуек стали на керамику.

Разрушение налипов негативно влияет на состояние поверхностного слоя SiSiC-керамики, что в итоге определяет влияние третьего факто-

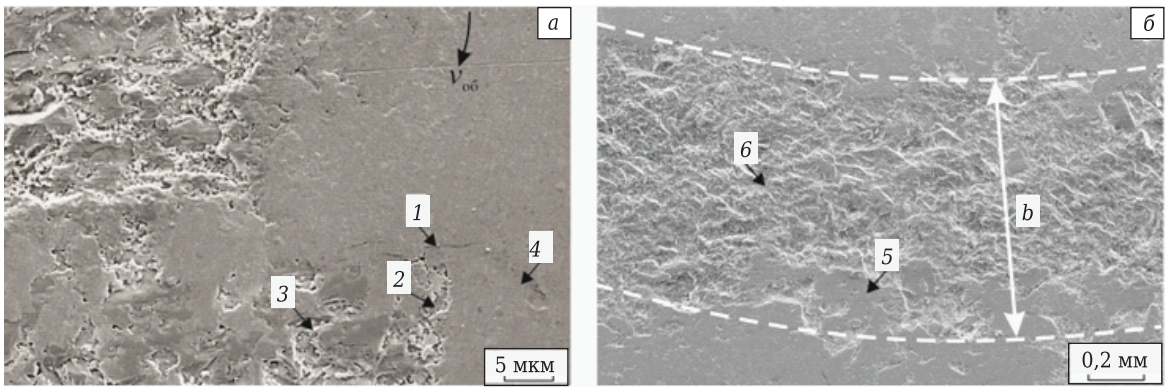


Рис. 4. Общий вид налипа на дорожке трения (*а*) и трека износа (*б*) на шлифованной поверхности образца SiSiC-керамики

ра на трибологические характеристики трибопары. Разрушение налипов инициирует процесс адгезионного износа поверхностного слоя керамики по следующему механизму. В поверхностном слое керамики образуются дополнительные структурные повреждения, накопление и слияние которых приводит к образованию трещин и к последующему разрушению локальных областей на поверхности керамического образца. С увеличением времени трения размеры этих областей увеличиваются, что приводит к образованию трека износа (см. рис. 4, *б*). Поверхность этого трека имеет весьма развитую морфологию с большим числом острых выступов, усиливающих интенсивность срезания микростружки с шарика.

Анализ структуры поверхностного слоя керамики на периферийных участках трека износа показал, что первоначально разрушается межзеренная фаза с постепенным увеличением ширины и глубины «прожилок». Увеличение времени трения приводит к полной изоляции соседних зерен SiC на шлифованной поверхности. На следующем этапе износа образца SiSiC-керамики разрушаются зерна первичного карбида кремния по транскристаллитному механизму с постепенным увеличением глубины и ширины трека износа, что создает дополнительные препятствия скольжению шарика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методики исследования связей в системе режим алмазного шлифования → состояние поверхности → трибологические характеристики керамических материалов установлены основные закономерности изменения трибологических характеристик гибридной пары трения сталь ШХ15 – SiSiC-керамика при трансформации морфологии ее поверхности. Экспериментально выделены три вида характерных морфологий шлифованной поверхности SiSiC-керамики и выявлена их связь с шероховатостью *Ra* и параметрами режима шлифования. Установлено, что вид характерной морфологии шлифованной поверхности существенно влияет на трибологические характеристики пары сталь ШХ15 – SiSiC-керамика. Показано, что интенсификация режима алмазного шлифования приводит к практически линейному увеличению тангенциальной силы и коэффициента трения, ширины дорожки трения, площади налипов и ширины участка износа.

* * *

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

Библиографический список

1. ***Zum Gahra, K.-H.*** Micro- and macro-tribological properties of SiC ceramics in sliding contact / *K.-H. Zum Gahra, R. Blattner, D.-H. Hwang* [et al.] // Wear. — 2001. — Vol. 250, № 1–12. — P. 299–310.

2. ***Borrero-Lopez, Oscar.*** Microstructural design of sliding-wear-resistant liquid-phase-sintered SiC: An overview / *Oscar Borrero-Lopez, Angel L. Ortiz, Fernando Guiberteau* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 11. — P. 3351–3357.

3. ***Lafon-Placette, S.*** Tribological characterization of silicon carbide and carbon materials / *S. Lafon-Placette, K. Delbe, J. Denape* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 4. — P. 1147–1159.

4. ***Sun, Haodong.*** Microstructure and tribological properties of PIP-SiC modified C/C–SiC brake materials / *Haodong Sun, Shangwu Fan, Le Wang* [et al.] // Ceramics International. — 2021. — Vol. 47, № 11. — P. 15568–15579.

5. ***Kumar, Parshant.*** Tribological characterization of carbon/carbon – silicon carbide composites exposed to freezing conditions / *Parshant Kumar, V. K. Srivastava* // Materials Today : Proceedings. — 2020. — Vol. 21, part 2. — P. 1031–1037.

6. ***Kuzin, V. V.*** Service-induced damages of the ceramic thrust bearing pivot in the seal section of electrical centrifugal pump system / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, V. L. Reutov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 564–568.

Кузин, В. В. Эксплуатационные повреждения пяты упорного керамического подшипника в узле гидрозащиты установки электроцентробежных насосов / *В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, В. Л. Реутов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 63–67.

7. ***Zhang, Wei.*** Progress in tribological research of SiC ceramics in unlubricated sliding — a review / *Wei Zhang, Seiji Yamashita, Hideki Kita* // Materials & Design. — 2020. — Vol. 190. — 108528.

8. ***Gutierrez-Mora, F.*** Influence of microstructure and crystallographic phases on the tribological properties of SiC obtained by spark plasma sintering / *F. Gutierrez-Mora, A. Lara, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodriguez* [et al.] // Wear. — 2014. — Vol. 309, № 1/2. — P. 29–34.

9. ***Amanov, Auezhan.*** Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification temperature: Microstructural evolution, mechanical properties and tribological behavior of silicon carbide manufactured by additive manufacturing / *Auezhan Amanov, Ruslan Karimbaev* // Surface and Coatings Technology. — 2021. — Vol. 425. — P. 127688.

10. ***Guo, Wenjian.*** Preparation and formation mechanism of C/C–SiC composites using polymer-Si slurry reactive melt infiltration / *Wenjian Guo, Yicong Ye, Shuxin Bai* [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 46, № 5. — P. 5586–5593.

11. ***Zou, Yang.*** Effects of short carbon fiber on the macroproperties, mechanical performance and microstructure of SiSiC composite fabricated by selective laser sintering / *Yang Zou, Chen-Hui Li, Liang Hu* [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 8. — Part B. — P. 12102–12110.

12. ***Zou, Yang.*** Preform impregnation to optimize the properties and microstructure of RB-SiC prepared with laser sintering and reactive melt infiltration / *Yang Zou, Chen-Hui Li, Yihao Tang* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 40, № 15. — P. 5186–5195.

13. ***Li, Zhuan.*** Preparation and tribological properties of C/C–SiC brake composites modified by in situ grown carbon

nanofibers / *Zhuan Li, Peng Xiao, Ben-gu Zhang* [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 9. — Part B. — P. 11733–11740.

14. ***Yan, Shuai.*** Fabrication and tribological characterization of laser textured engineering ceramics: Si_3N_4, SiC and ZrO_2 / *Shuai Yan, Chibin Wei, Hongbo Zou* [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 10. — Part A. — P. 13789–13805.

15. ***Kuzin, V. V.*** Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev* // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 4. — P. 371–376.

Кузин, В. В. Влияние режимов алмазного шлифования на трибологические характеристики керамики на основе оксида алюминия / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев* // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.

16. ***Kuzin, V. V.*** Tribological aspect in technological assurance of ceramic component quality / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 280–283.

Кузин, В. В. Трибологический аспект в технологическом обеспечении качества керамических деталей / *В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 122–126.

17. ***Dai, Jianbo.*** Damage formation mechanisms of sintered silicon carbide during single-diamond grinding / *Jianbo Dai, Honghua Su, Zhongbin Wang, Jiuhua Xu* [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 20. — P. 28419–28428.

18. ***Li, Zhipeng.*** Subsurface damages beneath fracture pits of reaction-bonded silicon carbide after ultra-precision grinding / *Zhipeng Li, Feihu Zhang, Xichun Luo* // Appl. Surf. Sci. — 2018. — Vol. 448. — P. 341–350.

19. ***Kuzin, V. V.*** Correlation of diamond grinding regimes with SiSiC-ceramic surface condition / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 214–219.

Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 179–185.

20. ***Li, Chen.*** Material removal mechanism and grinding force modelling of ultrasonic vibration assisted grinding for SiC ceramics / *Chen Li, Feihu Zhang, Binbin Meng* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 3. — P. 2981–2993.

21. ***Qu, Shuoshuo.*** Modelling and grinding characteristics of unidirectional C–SiCs / *Shuoshuo Qu, Peng Yao, Yadong Gong* [et al.] // Ceram. Int. — 2022. — Vol. 48, № 6. — P. 8314–8324.

22. ***Kuzin, V. V.*** Technological provision of the quality of ring edges of silicon-carbide friction couples for the end seals of the pumps / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 647–651.

Кузин, В. В. Технологическое обеспечение качества кромок колец пары трения из карбида кремния для торцовых уплотнений насосов / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 65–69.

23. ***Dai, Chenwei.*** Analysis on ground surface in ultrasonic face grinding of silicon carbide (SiC) ceramic with minor vibration amplitude / *Chenwei Dai, Zhen Yin, Ping Wang* [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 15. — P. 21959–21968.

24. ***Zhou, Wenbo.*** Numerical investigation on the influence of cutting-edge radius and grinding wheel speed on chip formation in SiC grinding / *Wenbo Zhou, Honghua Su, Jianbo Dai* [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 17. — P. 21451–21460.

25. ***Dai, Wenbo.*** Experimental and numerical investigation on the interference of diamond grains in double-grain grinding silicon carbide ceramics / *Wenbo Dai, Honghua Su, Wenbo Zhou* [et al.] // Journal of Manufacturing Processes. — 2019. — Vol. 44. — P. 408–417. ■

Получено 20.04.22
© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

XII Научно-практическая конференция

«Актуальные проблемы огнеупорного производства»

Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технические центр» приглашает Вас принять участие в ежегодной XII научно-практической конференции «Актуальные проблемы производства огнеупоров», которая состоится 20–21 октября 2022 г. в Санкт-Петербурге.

Целевой аудиторией конференции являются технические специалисты, представители технических отделов, отделов технического контроля и лабораторий огнеупорных предприятий производителей и потребителей огнеупоров.

Конференция традиционно разделена на тематические блоки:

- метрологическое обеспечение производства и деятельности лабораторий, а также другие вопросы по этой тематике
- современные разработки в области огнеупоров
- стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров
- технологическое и лабораторное оборудование
- проблемы производства огнеупоров и оценка качества огнеупоров у потребителей и производителей

На конференции предусмотрены благоприятные условия для дискуссий и налаживания взаимовыгодных отношений между сторонами.

Тезисы докладов конференции будут опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» в рамках отчетной статьи о проведении конференции. Материалы для публикации просим направлять в наш адрес не позднее 3 октября 2022 г. Приглашаем представителей Вашего предприятия принять участие в конференции.

Сведения об Ассоциации можно получить на сайте ***www.ogneupor-spb.ru***, по тел. (812) 309-18-82, e-mail: ***refinfo@mail.ru***

Наш почтовый адрес: 1980031, Санкт-Петербург, наб. Реки Фонтанки, 117, л. А, офис 610Б.

К 75-летию ВАЛЕРИЯ АНТОНОВИЧА КОНОНОВА

24 апреля 2022 г. исполнилось 75 лет техническому директору предприятия «Шибер» Валерию Антоновичу Кононову, одному из ведущих специалистов отечественной огнеупорной промышленности.

В. А. Кононов родился в Ленинграде в 1947 г. В 1961 г. поступил в Боровичский горно-керамический техникум, который окончил по специальности «Технология керамики и огнеупоров». Трудовой путь В. А. Кононова начался в 1964 г. на Боровичском комбинате огнеупоров в должности ученика сортировщика, а по окончании техникума в 1966 г. он был направлен мастером на кирпичный завод в г. Старая Русса. За активную организационную деятельность, связанную с обеспечением работы цеха во время стихийного бедствия (наводнения), он в возрасте 19 лет был назначен начальником цеха.

После службы в армии в 1969 г. Валерий Антонович поступил в Ленинградский технологический институт, который окончил в 1974 г. по специальности «Технология огнеупорных и тугоплавких материалов». По окончании института В. А. Кононов был направлен на Внуковский завод огнеупорных изделий на работу мастером шамотного цеха, а в 1975 г. Кононов назначен начальником нового цеха № 3 по производству плит для шиберных затворов. Принимал личное участие в создании и внедрении технологий производства плит. За время руководства В. А. Кононова в период с 1975 по 1984 г. годовая производительность возглавляемого им цеха возросла от 50 до 4500 т/год; цех обеспечивал плитами разливку через шиберные затворы более 35 % металла, производимого в России.

В 1985 г. В. А. Кононов был переведен в ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР на должность главного технолога, а затем начальника технического отдела. Участвовал в освоении новых корундовых изделий и масс на заводе «Казогнеупор», изделий МКС-72 на Боровичском комбинате огнеупоров, в освоении производства огнеупоров при вводе в эксплуатацию Восточно-Сибирского огнеупорного завода и др. Курировал государственные программы по замене импортных огнеупоров на отечественные на новых мини-заводах: Белорусском металлургическом и Волжском трубном. Курировал также деятельность трех отраслевых институтов огнеупоров, совместно с их специалистами принимал активное участие во внедрении современных огнеупоров в огнеупорное и металлургическое производство.

В 1993–1994 гг. В. А. Кононов работал за рубежом — был одним из руководителей огнеупорного производства строящегося металлургического завода в г. Аджакута, Нигерия. В 1993 г. Валерий Антонович стал одним из создателей малого предприятия «Шибер», в котором с 1996 по 2005 г. он был генеральным директором, а затем техническим директором, продолжая работы по созданию современных огнеупоров и оборудования для разливки стали через шиберные затворы. При его участии впервые в России были созданы и внедрены современные шиберные затворы и огнеупоры для малой металлургии и литейной промышленности.

По результатам научной и производственной деятельности В. А. Кононовым опубликовано около 50 научных работ, получено 17 патентов и авторских свидетельств. В. А. Кононов — один из соавторов монографии «Магнезиальные огнеупоры». Он награжден медалью «Ветеран труда» и тремя медалями ВДНХ, знаком «Заслуженный изобретатель СССР».

На протяжении трудовой деятельности в огнеупорной промышленности В. А. Кононов проявил себя высококвалифицированным и инициативным специалистом, умелым руководителем. Многолетним, активным и добросовестным трудом он завоевал авторитет и уважение многочисленных коллег, специалистов огнеупорных и металлургических предприятий.

Редакционная коллегия и редакция журнала «Новые огнеупоры», коллеги и друзья поздравляют юбиляра, желают ему здоровья, успехов и благополучия!

К. т. н. **В. А. Кононов** (✉)

ООО «Шибер», Москва, Россия

УДК 669.1+666.76.001.8].(477):355.426.4

БОЛЬ И НАДЕЖДЫ МЕТАЛЛУРГОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ ОГНЕУПОРОВ В УКРАИНЕ

Рассмотрено текущее состояние металлургии и огнеупорной подотрасли Украины. Приведена информация о разрушениях предприятий, полученных в результате специальной военной операции (СВО) по освобождению Донбасса. Рассмотрены варианты продолжения деятельности огнеупорной отрасли.

Ключевые слова: *металлургия, деиндустриализация экономики, огнеупорная подотрасль, неформованные огнеупоры.*

В Украине уже с момента провозглашения независимости интересы отечественных производителей металла и огнеупоров постоянно приносились в жертву политическим лозунгам и предприятия подвергались давлению властных структур. Практически сразу после подписания Соглашения об ассоциации и создании зоны свободной торговли (ЗСТ) с Европейским союзом в 2016 г. под лозунгом создания «великой аграрной державы Украины» начался процесс деиндустриализации страны. В результате этого произошел окончательный разрыв кооперационных связей с РФ и со странами СНГ и в течение последних шести лет в металлургии Украины произошли катастрофические изменения. Поставленное США и западными странами марионеточное правительство последовательно проводило политику, направленную на разрушение отрасли, и ее главными чертами являлись:

1. *Деиндустриализация экономики.* Украина фактически потеряла всю высокотехнологичную индустрию. Ракетно-космическое предприятие «Южмаш» после 2014 г. оказалось на грани закрытия. Авиационный концерн «Антонов» с 2016 г. не выпустил ни одного самолета. Николаевский судостроительный завод вместо кораблей освоил производство печек-буржуек для обогрева армии в Донбассе, а затем был признан банкротом.

2. *Дерусификация производства.* Кроме законодательно утвержденных мер по дискриминации русского населения и гонений на русский язык произошло вытеснение российского бизнеса, действующего на украинском рынке. Покинул Украину ЕВРАЗ, который владел ЧАО «Днепровский металлургический завод», ЧАО «Южкокс» и Николаевским глиноземным комбинатом. Покинули рынок Внешэкономбанк, металлургическая компания «Мечел» и др. С рынка Украины была вынуждена уйти и лидер огнеупорного рынка России — Группа «Магнезит». В ее собственности находился Пантелеймоновский огнеупорный завод, на котором российский инвестор произвел реконструкцию предприятия и создал производство современных периклазоуглеродистых огнеупоров.

Государственные власти Украины нанесли огромный вред собственной металлургии. Объемы производства постоянно снижались. С 42,8 млн т/год в 2007 г. они снизились до 20,6 млн т/год стали. Доля чистой металлургии в ВВП Украины в 2021 г. составила всего 2,3 %, хотя ранее она превышала 25 %. Несмотря на это, металлургия обеспечивала 28 % общего притока валюты в Украину и занятость 9,2 % наемных работников в стране.

АНАЛИЗ И ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ УКРАИНЫ

В 2021 г. украинские предприятия произвели 21,4 млн т стали. Если до 2007 г. Украина входила в топ-10 мировых производителей стали, то, по данным Worldsteel, в 2021 г. Украина опустилась на три позиции и заняла 14-е место в глобальном рейтинге производителей стали. В таблице приведены статистические данные по производству стали в Украине, млн т [1].

Главным партнером Украины в области металлургии в последние годы стал Китай. В 2020 г. страна поставила Китаю только чугуна на 42 млн долл. На втором месте по поставкам металлопродукции были США (на 37 млн долл.).

✉

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

Производство стали

Год	Китай	Индия	Япония	Россия	США	Ю. Корея	Турция	Германия	Бразилия	Иран	Украина
1998	114,6	23,5	93,5	43,8	98,7	39,9	14,1	44	25,8	5,6	24,5
1999	124,3	24,3	94,2	51,5	97,4	41	14,3	42,1	25	6,1	27,5
2000	128,5	26,9	106,4	59,1	101,8	43,1	14,3	46,4	27,9	6,6	31,8
2001	151,6	27,3	102,9	59	90,1	43,9	15	44,8	26,7	6,9	33,1
2002	182,4	28,8	107,7	59,8	91,6	45,4	16,5	45	29,6	7,3	34,1
2003	222,3	31,8	110,5	61,5	93,7	46,3	18,3	44,8	31,1	7,9	36,9
2004	282,9	32,6	112,7	65,6	99,7	47,5	20,5	46,4	32,9	8,7	38,7
2005	353,2	45,8	112,5	66,1	94,9	47,8	21	44,5	31,6	9,4	38,6
2006	419,1	49,5	116,2	70,8	98,6	48,5	23,3	47,2	30,9	9,4	40,9
2007	489,3	53,5	120,2	72,4	98,1	51,5	25,8	48,6	33,8	9,8	42,8
2008	500,3	57,8	118,7	68,5	91,4	53,6	26,8	45,8	33,7	10,1	37,3
2009	567,8	62,8	87,5	60	58,2	48,6	25,3	32,7	26,5	10	29,9
2010	638,7	69	109,6	66,9	80,5	58,9	29,1	43,8	32,9	12	33,4
2011	702	73,5	107,6	68,9	86,4	68,5	34,1	44,3	35,2	13,2	35,4
2012	731	77,3	107,2	70,2	88,7	69,1	35,9	42,7	34,5	14,5	33
2013	822	81,3	110,6	69	86,9	66,1	34,7	42,6	34,2	15,4	32,8
2014	822,3	87,3	110,7	71,5	88,2	71,5	34	42,9	33,9	16,3	27,2
2015	803,8	89	105,1	70,9	78,8	69,7	31,5	42,7	33,3	16,1	23
2016	807,6	95,5	104,8	70,5	78,5	68,6	33,2	42,1	31,6	17,9	24,2
2017	870,9	101,5	104,7	71,5	81,6	71	37,5	43,3	34,8	21,2	21,3
2018	928,3	109,3	104,3	72,1	86,6	72,5	37,3	42,4	35,4	24,5	21,1
2019	996,3	111,4	99,3	71,9	87,8	71,4	33,7	39,6	32,6	25,6	20,8
2020	1053	99,6	83,2	73,4	72,7	67,1	35,8	35,7	31	29	20,6
	Китай	Индия	Япония	Россия	США	Ю. Корея	Турция	Германия	Бразилия	Иран	Украина

https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html.

В 2019 г. были обеспечены поставки 2,3 млн т стальных полуфабрикатов в Италию.

Украинская металлургия, забыв внутренний рынок, стала сырьевым придатком Запада. В 2021 г. Украина из произведенных 21,4 млн т стали поставила на экспорт 19,63 млн т черных металлов на сумму 13,9 млрд долл. США. При этом был увеличен экспорт передельного чугуна на 3236,0 тыс. т (+4,2 %). Экспорт металлолома увеличился в 17,2 раза по сравнению с 2020 г. — до 615,7 тыс. т. Кроме того, был увеличен экспорт железорудного сырья, который составил 44,4 млн т/год. Полтавский и Ристовский ГОКи в Украине ежегодно отправляли в Европу более 10 млн т/год металлических окатышей, обеспечивая европейским металлургам благоприятную экологическую обстановку и снижение «углеродного следа» [2]. Металлурги России могли улучшать экологию за счет замены кокса на прямо восстановленное железо (окатыши). Украинские металлурги были лишены такой возможности из-за отправки его за границу для получения валюты.

Произошло резкое падение инвестиций во внутренний рынок металлопродукции, который уменьшился до 20 % и в 2018 г. составил всего 4–5 млн т. По данным WSA, в 2017 г. объем потребления стали на душу населения в Украине составлял 101,5 кг в год, что в 2,8 раза меньше, чем в России, в 2 раза меньше, чем в Румынии, и в 4,5 раза меньше, чем в Турции. Уже в начале 2022 г. перед началом специальной военной операции (СВО) 24.02.2022 из Украины «сбежало» более 5 млрд долл. так называемых инвестиций.

В горно-металлургическом комплексе Украины по состоянию на 2020 г. имелись следующие производственные мощности: доменные печи (17), мартеновские печи (7), конвертеры (12), электропечи (4) и МНЛЗ (16). Украина остается единственной страной в мире со значительным мартеновским производством стали.

Важнейшими отраслевыми предприятиями черной металлургии являются:

– ЧАО ММК «Мариупольский металлургический комбинат «Азовсталь» — разрушен. Причины разрушения связаны с ликвидацией нацистов, захвативших комбинат и использовавших его в качестве щита. Перед этими событиями Азовсталь в 2021 г. изготовила 5,7 млн т чугуна и 5,3 млн т конвертерной стали. Численность персонала составляла 10500 человек;

– ЧАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» — разрушен. Ранее, в 2021 г., комбинат выпускал 6,1 млн т стали, в том числе 3,6 млн т конвертерной стали. Численность сотрудников, по данным 2006 г., 92 000 человек;

– ПАО «Донецкий металлургический завод» был остановлен в 2014 г. при нападении Украины на ДНР. Сейчас на базе завода создан Юзов-

ский металлургический завод, который работал на минимальноя мощности. Организована поставка квадратной заготовки в Турцию, Иран и Сирию. Численность персонала по состоянию на 2020 г. 8658 человек;

– ПАО «Запорожский металлургический комбинат «Запорожсталь». Этот комбинат в 2018 г. произвел 3,8 млн т чугуна и 3,9 млн т стали. Численность персонала составляла 10435 человек. Комбинат приобрел самый богатый человек Украины — Р. Ахметов. Однако предприимчивые менеджеры предприятия обманули даже своего хозяина и украли у него значительную часть прибыли. Владелец не стал вкладывать средства в дальнейшее развитие предприятия и в феврале 2022 г. приостановил производство металлопродукции. Хотя формальным поводом остановки послужило лишение лицензии предприятия за несоблюдение экологических норм;

– ПАО «Алчевский металлургический комбинат» был остановлен в 2014 г. при нападении Украины на Донбасс. Находится на территории ЛНР и, начав работу в 2021 г., к концу года вышел на мощность около 40 тыс т проката в месяц. Мощности предприятия позволяют производить больше металла;

– ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (АМКР, бывш. Криворожсталь). Его владелец — ведущий европейский концерн. Комбинат является наиболее крупным по мощности и единственным в Украине предприятием с полным горно-металлургическим циклом. Кроме металлургического комплекса в его состав входило коксохимическое и горнорудное производство. Комбинат при правительстве Ю. В. Тимошенко был приобретен в 2005 г. за 4,8 млрд долл. европейским концерном ArcelorMittal на американские кредиты. В 2021 г. АМКР произвел 4,9 млн т стали и 11,7 млн т железной руды; объем продаж составил 4,1 млрд долл. Численность персонала составляла 20 тыс. человек. В начале 2022 г. на индийских собственников предприятия «наехали» местные власти и по приказу президента Зеленского все счета предприятия были арестованы;

– ЧАО «Днепровский металлургический завод». До 2016 г. входил в состав ЕВРАЗ Групп. В связи с проводимой государством антироссийской политикой ЕВРАЗ Групп покинул украинский рынок. В 2021 г. завод произвел 492 тыс. т чугуна и 511 тыс. т стали, в январе 2022 г. был остановлен.

Незавидная участь постигла также построенные при президенте В. Ф. Януковиче новые современные мини-заводы Украины:

1. В г. Курахово (Донецкая обл.) в 2008 г. был построен с нуля новый сталеплавильный комплекс ООО «Электросталь» мощностью 250 тыс. т квадратной заготовки. С ноября 2020 г. завод был остановлен из-за отсутствия металлического лома. Во время проведения СВО завод находился в зоне активных боевых действий.

2. В 2009 г. была произведена реконструкция завода «Азовэлектросталь». Реконструкция проводилась с целью обеспечения стальным литьем машиностроительных цехов концерна «Азовмаш». Мощность предприятия составила 400 тыс. т/год. Завод был оснащен дуговой печью ДСП-60, установкой печь-ковш, вакууматором и МНЛЗ, благодаря чему Азовмаш после реконструкции в 2012 г. выпустил 16 тыс. вагонов. В 2018 г. их было изготовлено всего 48 шт. В 2019 г. завод был признан банкротом. Из-за отсутствия заказов в 2020 г. около 6500 человек были уволены. Многие ведущие специалисты завода уехали в Россию и успешно работают на предприятиях российской металлургии. Завод разрушен, так как находился в зоне активных боевых действий.

3. ООО «ТСА-Стил Групп» (Днепропетровская обл.) создан в 2009 г. на базе бывшего Павлоградского завода технологического оборудования. Введенный в эксплуатацию сталеплавильный комплекс имеет годовую мощность около 250 тыс. т. Численность персонала составляла 3500 человек. В 2022 г. на заводе произошли массовые сокращения.

4. На Нижнеднепровском трубном заводе (г. Днепропетровск) в 2012 г. был введен новый электросталеплавильный комплекс «Интерпайп Сталь», на строительство которого было потрачено 5 лет и 700 млн долл. Это первый завод в Украине, который был построен с нуля по самым современным технологиям. Мощность завода составляла 1,320 млн т стали/год, он стал крупнейшим предприятием в Восточной Европе по производству трубной и колесной стальной заготовки. После ухода ЕВРАЗ Групп завод потерял трубный рынок в России и фактически не работает.

5. Новый литейный завод «Металит» (г. Кропивницкий, ранее г. Кировоград) был введен в эксплуатацию в 2016 г. холдингом «Эльворти Груп». Завод не имеет аналогов на территории Украины и позволяет осуществлять переработку металла в чугун. Завод благодаря новой технологии литья в песчано-глинистые формы производил детали с высоким качеством поверхности и точными размерами. Однако ограниченность рынка сбыта и политика деиндустриализации привели к значительному сокращению персонала; до начала проведения СВО на предприятии работало не более 150 человек.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ УКРАИНЫ

Огнеупорная отрасль бывшего СССР включала 34 предприятия. Из них 17 работали на территории России, 16 принадлежали Украине и одно

Казахстану, в котором при совместном усилии всех республик бывшего СССР был построен последний в СССР новый завод «Казогнеупор». Завод был специализирован на плавке корунда и производстве современных корундовых и высокоглиноземистых изделий [3]. Большинство разработок для этого предприятия было сделано Украинским институтом огнеупоров (УкрНИИО), а внедрение этих разработок в течение нескольких лет осуществлялось сотрудником УкрНИИО *Л. И. Пановой*.

Огнеупорная отрасль Украины всегда отличалась наличием квалифицированных специалистов. Во время Великой Отечественной войны благодаря опыту работников, эвакуированных с огнеупорных предприятий Украины, создавалась огнеупорная отрасль Урала. Созданные перед войной Первоуральский динасовый завод, Богдановичский и Сухоложский огнеупорные заводы благодаря опыту эвакуированных сотрудников обеспечили поставку огнеупоров оборонным предприятиям в суровое для страны время. Выходцами из Украины были многие высококвалифицированные специалисты руководства огнеупорной отрасли страны, в числе которых:

• *Ю. Д. Сагалевич* — начальник ВПО «Союзогнеупор», бывший директор Укрогнеупора и Красногоровского огнеупорного завода;

• *Н. П. Скрябин* — главный инженер, бывший директор Красноармейского динасового завода;

• *В. М. Дзюба* — лучший специалист горнорудной отрасли Украины, директор Великоанадольского огнеупорного комбината.

Благодаря этим специалистам было организовано творческое сотрудничество руководителей огнеупорной отрасли двух государств и начала проводиться совместная техническая политика. Сначала стали проводить ежеквартальные совместные Советы директоров российских и украинских огнеупорных предприятий, на которых обсуждались общие вопросы создания оборудования, проведения научных работ, проходил обмен опытом в создании новых видов огнеупоров. Директором Восточно-Сибирского огнеупорного завода (ВСОЗ) был назначен руководитель Константиновского огнеупорного завода *А. И. Рябов*. Высокие профессиональные знания и талант организатора позволили ему в течение двух лет вывести проблемный для СССР завод на проектную мощность и начать производство многих видов современных огнеупорных изделий. Совместные Советы директоров отрасли проходили в уральской Сатке на комбинате «Магнезит», в Подольске на Подольском заводе огнеупорных изделий, в Иркутской области на ВСОЗ, а также в Донецке и на других украинских предприятиях.

Началось скоординированное выполнение заказов для крупных металлургических объектов России и Украины. Для строительства и ремонта коксовых батарей требовалось огромное количество динасовых изделий разных типоразмеров; партнерами стали Первоуральский динасовый завод и предприятия Украины (Красноармейский динасовый и Красногоровский огнеупорный заводы). Это сотрудничество продолжалось приблизительно до 2010 г. даже после развала СССР. Крупные заказы из России помогали украинским предприятиям выжить в это трудное время. Несмотря на конкуренцию динасовые предприятия двух стран в жестком рынке цивилизованно разделили поставки и обеспечили прибыльность. На Динуре были реализованы современные разработки УкрНИИО в области огнеупоров для доменного производства и организовано производство современных желобных и леточных масс. Совместная работа огнеупорных предприятий двух стран продолжалась до 2014 г. Однако после присоединения к России Крыма и агрессии Украины против Донецка власти Украины начали преследовать руководство огнеупорных предприятий, работающих с Россией. Местные власти и силовые органы Украины создавали невыносимые условия для работы огнеупорных предприятий:

– На Христофоровском заводе огнеупорных блоков и бетонов в 2009 г. неизвестными криминальными структурами был осуществлен рейдерский захват. Только спустя 11 лет — в 2020 г. региональная полиция завела уголовное дело, расследование которого не дало никаких результатов.

– В 2011 г. руководитель Красноармейского динасового завода, который был директором с момента развала СССР, был вынужден продать свой пакет акций заинтересованным структурам.

– Многие грамотные специалисты Украины переехали в Россию и успешно организовали малые огнеупорные предприятия. Например, бывший директор Северского доломитового комбината А. В. Ойстрах создал малое предприятие, производящее современные волокнистые материалы [4].

– В декабре 2020 г. кипрская компания Vesco, связанная со структурами олигарха Р. Ахметова, приобрела контрольный пакет акций ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат». В это время на территории Донецкой обл. начались гонения на русскоязычное население. Собственниками предприятия были члены семьи потомственного огнеупорщика, бывшего депутата Партии регионов В. Лукьянова. Вероятно, под нажимом властей он был вынужден продать акции предприятия офшорной компании.

АНАЛИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УКРАИНСКИХ ОГНЕУПОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

По данным Укрстата, на территории Украины по состоянию на 2022 г. действовало 18 предприя-

тий, специализирующихся в изготовлении огнеупорных материалов. За 2021 г. эти предприятия произвели всего 242 тыс. т продукции.

1. ***ПАО «Запорожогнеупор»*** — одно из ведущих предприятий страны. Предприятие имело современное смесительное и прессовое оборудования и ранее производило в год около 200 тыс. т огнеупоров, 5 тыс. шт. карбидкремниевых электронагревателей, 74 тыс. т неформованных материалов.

2. ***ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат»*** — родоначальник создания производства огнеупоров в Украине. Ранее предприятие производило в год более 300 тыс. т огнеупорных материалов алюмосиликатного состава, которые считались лучшими в СССР по качеству среди доменных огнеупоров. В 2020 г. комбинат приобрели структуры олигарха Р. Ахметова, и после смены собственника на этом градообразующем предприятии началось сокращение персонала и объема производства. Завод частично разрушен, так как находился в зоне боевых действий.

3. ***ПАО «Пантелеймоновский огнеупорный завод»*** остановлено. Завод специализировался на производстве магнезиальных огнеупоров и считался одним из лучших в Украине. Завод не имел собственного сырья и длительное время обеспечивался порошками с комбината «Магнезит». В 2011 г. Группа «Магнезит» приобрела завод и затратила большие средства на его реконструкцию. Было организовано производство современных периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров и флюсов, а после реконструкции завода намечалось производство ПУ-изделий (до 25 тыс. т/год) и флюсов (до 100 тыс. т/год). В 2016 г. после отделения ДНР в Украине начались гонения на российский бизнес и лидер огнеупорного рынка России — Группа «Магнезит» покинула рынок огнеупоров Украины. Завод частично разрушен, так как находился в зоне боевых действий.

4. ***ПАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат»*** — главный производитель алюмосиликатных (шамотных) изделий на основе собственного сырья. На предприятии совместно с Россией было организовано производство высокоглиноземистых масс ММК-65; электрокорунд поставлялся с завода «Казогнеупор». Комбинат входил в топ-5 лучших огнеупорных предприятий Украины и в 2020 г. произвел всего 68,6 тыс. т алюмосиликатных изделий. Чистый доход предприятия по сравнению с 2019 г. сократился на 18 %. Завод частично разрушен, так как находился в зоне боевых действий.

5. ***ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»*** — производитель алюмосиликатных изделий шамотного состава, создал единственное действующее в Украине производство высокоглиноземистых плит для шиберных затворов; длительное время поставлял плиты на Узбекский металлургический завод. За последние годы предприятие неоднократно останавливалось и меняло собственников. В 2016 г. завод имел большие убытки; в настоящее время информация о его деятельности отсутствует. Завод находился в зоне боевых действий.

6. ***ПАО «Красногоровский огнеупорный завод»*** остановлено. Ранее производил в трех цехах (динасовый и два шамотных) в год более 500 тыс. т огнеупоров. В 2011 г. завод был продан инвестиционной группе «Альтера Финанс», зарегистрированной в офшорах. Затем единственно работающий завод в Красногоровке был остановлен и после двух лет простоя подвергся грабежам со стороны мародеров. Назначенный киевскими властями новый губернатор в 2016 г. пытался показательно вновь запустить завод, но через месяц он был остановлен. В настоящее время предприятие, которое являлось обладателем двух международных призов за высокое качество продукции (на выставке в Мадриде), закрыто. Завод разрушен, так как находился в зоне боевых действий.

7. ***ЧАО «Красноармейский динасовый завод»*** — производитель качественных динасовых изделий. В период 1991–2011 гг. завод под руководством В. В. Макоткина был рентабельным и обеспечивал огнеупорами даже рынок России. После перехода собственности к офшорным владельцам происходили частая смена руководителей предприятия и в конце концов фактическое банкротство предприятия. Завод разрушен, так как находился в зоне боевых действий. Во время проведения специальной военной операции в данном районе были ожесточенные бои.

8. ***ЧАО «Белокаменские огнеупоры»*** производило ранее 85 тыс. т огнеупоров и было единственным в Украине предприятием, производившим корундовые изделия. С 2009 г. предприятие не работает. Результат многочисленных судов с банкротством и сменой офшорных собственников плачевный.

9. ***Северский (Ямский) доломитовый завод*** производил ранее современные волокнистые теплоизоляционные материалы (войлок, плиты, вставки и т. д.). Причина остановки завода — нападение Украины на Донбасс в 2014 г.

10. ***ООО «Никитовский огнеупорный комбинат»*** производило ранее ПХС-изделия и плиты периклазового состава для шиберных затворов. Численность работающих на предприятии составляла более 800 человек. Причина остановки комбината — нападение Украины на Донбасс в 2014 г.; в настоящее время комбинат находится в руинах.

11. ***ЧАО «Христофоровский завод бетонных блоков и бетонов»***, основанное в 1969 г., производил блочные изделия для тепловых агрегатов.

Справедливости ради, следует отметить наличие на Украине нескольких малых предприя-

тий, которые вопреки государственной политике до 2021 г. успешно работали на огнеупорном рынке:

– компания «Актем» (г. Днепропетровск) работает в области современных неформованных материалов и производит жаростойкий бетон, высокоглиноземистые смеси и изделия по чертежам заказчика;

– ООО «Fematec» (г. Днепропетровск) поставляет современные импортные плиты для шиберных затворов, ковшевые стаканы и стаканы-коллекторы в оболочках. Пытается выйти на рынок России.

Следует особо отметить деятельность АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного». Институт был создан 31 октября 1927 г. и несколько лет назад отметил свое 90-летие [5]. Если в России после развала СССР фактически была прекращена деятельность Всесоюзного и Восточного институтов огнеупоров, то Украине удалось сохранить свой научный потенциал в огнеупорной отрасли. По-видимому, это было достигнуто в основном благодаря сплоченности коллектива, который вопреки проводимой политике государства сумел выжить в критической для страны ситуации. В УкрНИИО работают высококвалифицированные специалисты:

• *В. В. Примаченко* — один из первых разработчиков в СССР безобжиговых корундовых масс и изделий по тиксотропной технологии, создатель производства высокоглиноземистых изделий МКС-72 на Боровичском комбинате огнеупоров;

• *В. В. Мартыненко* — создатель современных динасовых огнеупоров, организатор создания огнеупорного производства в Египте;

• *Л. А. Бабкина* — разработчик современных масс для промежуточных ковшей. На введенном Белорусском металлургическом заводе обеспечила замену импортных масс концерна РХИ на отечественные аналоги;

• *П. П. Криворучко* — разработчик хромоксидных огнеупоров для производства специальных видов оптического стекла.

Институт является научным лидером производства огнеупоров на территории СНГ, успешно работает в области корундовых продувочных фурм, вибролитых тиглей из ZrO_2, стабилизированного CaO, реакционно-спеченных корундовых изделий на сиалонсодержащих связках и в других направлениях производства современных огнеупоров [6]. Созданный коллективом за 90 лет высокий научный потенциал с надежной материальной базой — Опытным заводом УкрНИИО и современным лабораторным и испытательным оборудованием — позволяет с надеждой смотреть в будущее. Кроме того, в Украине в составе Харьковского технического университета продолжает деятельность кафедра тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, которая готовит компетентных специалистов в области керамики и огнеупоров.

Предприятия металлургии обеспечивали жизнь в Донецкой, Днепропетровской и Запорожской областях, в которых проживали около 9 млн человек. Правительство нынешней Украины, выполняя указания своих хозяев, поставило своей армии задачу — вместо защиты населения нанести в процессе боевых действий максимальное разрушение инфраструктуре русскоязычных регионов. Поэтому после окончания специальной военной операции первоочередной задачей станет восстановление разрушенной экономики. Западные банки для этой цели вряд ли дадут кредиты на восстановление разрушенной инфраструктуры.

С уверенностью можно сказать, что наше государство и многие предприятия металлургии и огнеупорной отрасли окажут посильную помощь для решения следующих проблем:

– строительство и ремонт дорог. На территории Украины насчитывалось около 170 000 км автомобильных дорог, которые практически не ремонтировались, а выделенные на их развитие деньги расхищались;

– восстановление мостовой инфраструктуры, так как большинство мостов в стране построено 50–60 лет назад. Без учета военных действий срочный ремонт требовался бы для 4,5 тыс. мостов из 5,8 тыс. эксплуатируемых;

– восстановление и развитие портовой инфраструктуры Мариуполя, Николаева, Одессы и других городов.

После проведения СВО с учетом полученных предприятиями разрушений предстоит задача определить целесообразность восстановления огнеупорных предприятий. В решении этого вопроса могут помочь специалисты бывшего Укрогнеупорнеруда, который находился в Донецке, и бывшие руководители и специалисты местных огнеупорных предприятий. В Украине большинство огнеупорных предприятий имело устаревшее оборудование с отсталой технологией. Производимые шамотные изделия на мировом рынке имеют ограниченный спрос. В России в период развала СССР прекратили существование 9 огнеупорных предприятий подобного типа. Правда, на их месте возникло несколько малых предприятий, которые продолжили выпуск наиболее прогрессивных и требуемых рынку изделий. Этот опыт России могут использовать украинские огнеупорные предприятия.

Украинские предприятия могут использовать потенциал УкрНИИО в области разработок неформованных материалов современных составов. Многие новые разработки не требуют дорогостоящего прессового и обжигового оборудования, и их внедрение можно обеспечить в течение короткого времени.

Более высокие перспективы дальнейшего развития имеет сырьевая отрасль Украины. Даже в период напряженных отношений между странами в период 2018–2020 гг. Россия закупала в Украине 82,9 % сырья для производства титана, 51,2 % циркония для атомной энергетики и 70 % каолина для керамического производства. До 1991 г. Украина обеспечивала поставки более 200 тыс т/год огнеупорных глин и каолинового сырья. Боровичский комбинат огнеупоров и другие предприятия ранее закупали глины и каолин Положского и Кировоградского месторождений. В связи с недостатком в России пластичных глин большим спросом пользовались украинские глины Дружковского месторождения. Сейчас в связи с сокращением сырьевой базы качественных огнеупорных глин российские предприятия вкладывают большие средства в развитие месторождений глины даже в Оренбургской области.

В начале XXI в. изменились перспективы и условия развития стран. Китай смог создать свое благополучие благодаря наличию дешевой рабочей силы и привлечению за счет этого западных монополий. Теперь в ближайшем будущем локомотивом развития любой страны становится наличие энергетической независимости. В России есть необходимые для этого условия: гидростанции в Сибири, тепловые и атомные станции на Севере. Кроме того, есть собственные источники разных видов сырья и современные технологии их переработки. Поэтому наше государство, используя потенциал Севера, Дальнего Востока и Сибири, в последние годы создает новую современную экономику. В этих регионах создаются новые города:

– г. Свободный — город рядом с космодромом «Восточный» и Амурским газоперерабатывающим заводом (АГПЗ);

– г. Сабетта — строящийся город-порт на Северном морском пути с предприятиями по добыче сжиженного газа.

Если ранее при строительстве новых городов не обеспечивались необходимые условия для жизни работающих, то теперь государство совместно с бизнесом создает современную инфраструктуру с новыми школами, детскими садами, яслями и учреждениями для досуга и спорта. Для привлечения населения государство не только выдает льготные кредиты, но и дает в собственность земельные участки, так называемый «дальневосточный гектар». Работники имеют высокие зарплаты (на АГПЗ средняя зарплата 55000 руб.) и разные льготы (налоги, «северный» коэффициент, пенсионный стаж и др.). Можно предположить, что все эти льготы будут распространяться на трудолюбивое население освобожденной Украины и вместе с ним будут решаться задачи по созданию новой экономики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В Украине после 2016 г. началась активная фаза деиндустриализации экономики и дерусификации страны, которая вызвала значительное падение объема производства металлургии и огнеупорной подотрасли.

2. Большинство металлургических и огнеупорных предприятий разрушено или находится в критическом состоянии.

3. Прекратили деятельность даже недавно построенные мини-заводы с современной технологией разливки стали.

4. Практически все огнеупорные предприятия, расположенные в Донецкой области, разрушены, и для их восстановления необходимо провести оценку принесенного ущерба и определить возможные перспективы развития.

5. Российские огнеупорные предприятия, имеющие ограниченную сырьевую базу, могут рассмотреть возможность вложения инвестиций в восстановление сырьевой базы качественных глин украинских месторождений.

Библиографический список

1. https://biz.nv.ua/markets/ukrainskaya-metallurgiya-itogi-2021-goda-kakoe-mesto-zanimaet-strana-v-mirovom-reytinge-50212244.html.

2. ***Кононов, В. А.*** «Углеродный след» в металлургии и огнеупорной отрасли / *В. А. Кононов* // Новые огнеупоры. — 2022. — № 1. — С. 55—64.

3. ***Кононов, В. А.*** Состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности / *В. А. Кононов* // Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации. — 1992. — Вып. 2 (1114). — С. 3–15.

4. ***Кононов, В. А.*** Современная высокотемпературная изоляция сталеразливочных ковшей / *В. А. Кононов, И. И. Земсков* // Бюл. научно-технической информации черной металлургии. — 2012. — Вып. 9 (1353). — С. 54–59.

5. ***Мартыненко, В. В.*** К 90-летию ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» / *В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, Н. М. Казначеева* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 66–70.

6. ***Примаченко, В. В.*** Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. А. С. Бережного / *В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик* [и др.] // Литье и металлургия. — 2012. — № 3. — С. 169–171. ■

Получено 22.03.22
© В. А. Кононов, 2022 г.

ТЕРМООБРАБОТКА

Пятнадцатая международная специализированная выставка

Единственная в России выставка термического оборудования и технологий

13 - 15 сентября 2022

Россия, Москва, ЦВК “Экспоцентр”, павильон 7

Основные разделы:

- Термическое и химико-термическое оборудование
- Промышленные печи, сушильные шкафы
- Индукционное оборудование
- Жаропрочная оснастка
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного волокна и углерод-углеродных композитов
- Установки нанесения покрытий
- Диагностическое и измерительное оборудование

Независимый выставочный аудит

ufi Approved Event

Информационная поддержка:

Факты о выставке 2021 года: 50 экспонентов из 11 стран мира - Россия, Беларусь, Германия, Австрия, Италия, Швейцария, Польша, Китай, Словения, Франция, Турция; 3022 кв.м. экспозиции, 2150 посетителей-специалистов.

Официальный сайт выставки:
www.htexporus.ru

Организатор:
Мир-Экспо

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

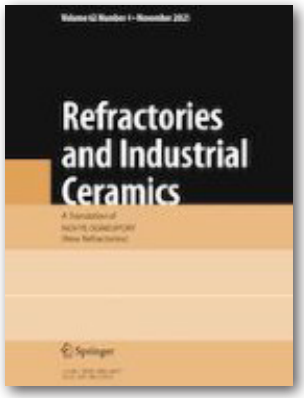
- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Страницы должны быть пронумерованы. При наборе текста между словами должен быть 1 пробел. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (А4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять по ГОСТ Р 7.0.100–2018. Старый ГОСТ 7.1–2003 продолжает действовать на территории СНГ (но не в РФ). Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень и место работы каждого автора. Кроме того, следует указать контактное лицо, с кем можно согласовывать статью и вести переписку. E-mail контактного лица будет указан в опубликованной статье. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Рекомендовано оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, а также PDF. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, оригиналами являться не могут, так как они часто не обеспечивают стандартного качества полиграфического исполнения. Также в файлах формата DOC при чтении в разных текстовых редакторах часто случаются серьезные искажения штриховых изображений. Автор должен понимать, что ответственность за такие ошибки редакция нести не может из-за отсутствия правильного оригинала. Если прислать изображения отдельно возможности нет, редакция настоятельно рекомендует присылать текст статьи (с рисунками) в двух форматах: DOC и PDF.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics». Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. Pages must be numbered. There should be only one space between words in the text. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree and place of work of each author should be given in the article. In addition, you shoud indicate the contact person with whom you can coordinate the article and conduct correspondence. The e-mail of the contact person will be indicated in the published article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- It is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG and PDF. Images (with the exception of Exel diagrams), introdused into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality. Also, when reading in different text editors in DOC files, there are often serious distortions of bargain images. The author must understand that for such mistakes, the editors cannot be responsible due to the lack of the right original. If the author does not have the ability to send images separately, the edition strongly recommends sending the text of the article (with figures) in two formats: DOC and PDF.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

ВНИМАНИЕ!

Springer



Просьба:

• название статьи, реферат и ключевые слова дополнительно указывать на английском языке

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

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

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

Редакция

Springer

Clarivate

Уважаемые авторы!

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

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

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

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

Dear authors!

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

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

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

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

SPRINGER NATURE

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

- Список ресурсов
http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories

- Политика в отношении исследовательских данных
http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq
Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы.
Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

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

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов (researchdata@springernature.com).

Редакция

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

• **List of Repositories**
http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories

• **Research Data Policy**
http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.
Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• **DataCite** https://www.datacite.org/

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

Editorial Office

ABSTRACTS

UDC 666.76:669.162.212].017:620.186.1

The material composition and microstructure of the ceramic hearth of the blast furnace № 6 EVRAZ NTMK after service. Part 1. Mineral composition of refractories

Perepelitsyn V. A., Zemlyanoi K. G., Ust'yantsev V. M., Mironov K. V., Forshev A. A. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 41–47.

The results of a comprehensive study of the chemical and material composition, as well as the macrostructure of samples of refractories after service in the hearth of a blast furnace with a useful volume of 2200 m^3 for 14 years are presented. The carbon content in the studied samples was determined using a complex method. The formation of zinc-containing phases was found both in the place of oxide refractories in the ceramic Cup and in the carbon lining of the tuyere zone and the furnace. Wear of refractories in the furnace has a complex, mainly thermochemical mechanism and a low speed due to the formation of a garnish containing refractory compounds. Ill. 3. Ref. 11. Tab. 6.

Key words: blast furnace (BF), ceramic hearth, carbon lining, wear resistance, zinkite, ganite, willemite.

UDC 622.361.2:66.046.44].001.5

The effect of the firing rate on the properties of chamotte from kaolin Kyshtym deposit

Yakovleva O. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 48–51.

The influence of the firing rate of the enriched kaolin of the Kyshtym deposit on the properties of chamotte was investigated. The specificity of the kaolin of the Kyshtym deposit is the petrographic diversity of the source rocks, which negatively affects its quality as a refractory raw material. The plastic properties of kaolin have been studied, which make it possible to form a briquette without the additional use of any binders, including water. The study of the influence of the speed, the final firing temperature and the holding time at the final temperature showed that the rate of temperature rise during the firing of the chamotte does not significantly affect the quality of the resulting chamotte. The final temperature and an increase in the holding time at the final firing temperature significantly affects the phase composition of the chamotte, naturally increasing the yield of mullite and reducing the amount of non-regenerated free SiO_2. The optimal firing modes of enriched kaolin of the Kyshtym place of birth on chamotte can be considered the maximum temperature of 1350–1400 °C and the rate of temperature rise of 35–45 °C/min. Ill. 3. Ref. 9. Tab. 3.

Key words: kaolin, plasticity, firing rate, chamotte, mullite, density, water absorption.

UDC 666.762.5.046.512.002.2

Fused-cast high-zirconium containing refractories and prospects for their production

Sokolov V. A., Gasparyan M. D, Kirov S. S. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 52–57.

The characteristic of fused high-zirconium refractories containing more than 70 % ZrO_2 synthesized on the basis of ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 and ZrO_2–SiO_2 systems is given. The materials of the ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 system with a content of 10^{-3} % SiO_2 were characterized by extremely low corrosion resistance in industrial glass melts due to the high content of glass phase and separation of baddeleyite crystals. The corrosion resistance of materials with a silica content of 4–7 % in the melt of sodium calcium silicate glass slightly exceeds the resistance of the refractory Bk-41. The increase in the heat resistance of refractories is facilitated by a decrease in the SiO_2 content of less than 4,5 % with the formation of a cubic modification of ZrO_2 with the introduction of calcium oxide. The high costs and complexity of the technology of refractories with ZrO_2 content of more than 90 % limit their production and use. Ill. 4. Ref. 19. Tab. 2.

Key words: fused high-zirconium refractories, electric arc furnace, corrosion resistance, glass E, borosilicate glass, sodium-calcium-silicate glass.

UDC 697.81:666.1.031.4]:536.24

Influence of the shape and dimensions of the chimney blocks for heat transfer in the regenerator of the glass furnace

Dzyuzer V. Ya. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 58–64.

The influence of the shape and dimensions of chimney blocks on regenerative heat transfer in a glass furnace with a horseshoe flame is considered. Chimney blocks with various combinations of the dimensions of the passage section, height and wall thickness have been studied. To evaluate the efficiency of the blocks, the parameters of the design calculation of the regenerator were used. It has been established that the smallest volume and mass of the high-temperature zone of the packing, limited by a smoke temperature of 1100 °C, is provided by TL 15/15 blocks, characterized by a specific volume of 0,259 m^3/m^3 and a specific heating surface of 18,9 m^2/m^3. In the sulphate condensation zone and the low-temperature packing zone, TG 15/15 blocks should be used, for which the specific volume and specific heating surface are 0,296 m^3/m^3 and 17,4 m^2/m^3 respectively. Ill. 6. Tab. 3. Ref. 28.

Key words: glass melting furnace, regenerator, chimney block, heat transfer coefficient, temperature.

UDC 549.514.51:53.072.4]:621.74.045

Viscosity of fused silica suspensions for investment casting

Zhuravlev Ya. A., Ovchinnikova A. O., Furman E. L., Furman I. E. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 65–67.

In this work, a study was made of the viscosity of suspensions used in investment casting, as one of the most important properties. The results of measuring the viscosity of a suspension based on ethyl silicate and fused quartz from different manufacturers are presented. In the course of the work, conclusions were drawn about the need for incoming control of suspensions at foundries. Ill. 5. Ref. 8.

Key words: lost wax casting (LWC), fused silica, viscosity suspension, fireproof filler, particle size distribution.

UDC 666.651.6:665.7.035.6].001.89

Regulation of fluidity of high alumina matrix systems with various types of deflocculants

Trubitsyn M. A., Furda L. V., Volovicheva N. A., Ustinova M. N. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 68–74.

The results of a comparative analysis of the dispersing action of russian and imported deflocculants based on polyphosphates and polycarboxylate ethers (PCE) on the rheological properties of high-alumina matrix systems and their mineral components are presented. It is shown that, in terms of deflocculating characteristics, russian PCE are not inferior to analogues of imported products and include the regulation of the rheological behavior of low-cement refractory casting masses. Ill. 8. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: functional matrix mixtures (FMM), deflocculants, polycarboxylate ethers (PCE), fluidity, viscosity, thickening factor (NF), low-cement castables.

UDC 666.762.1:67.02]:628.477

Development of super-covered slag-resistant aluminosilicate refractory

Sidorina E. A., Isagulov A. Z., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 75–78.

On the basis of aluminosilicate raw materials of the Republic of Kazakhstan, a technology for obtaining super-dense aluminosilicate refractories with increased slag resistance for thermal processes of utilization of fluorinated carbonaceous waste is proposed. The use of «ceramic» technology makes it possible to obtain a structure with a water absorption of less than 1 % in both chamotte and refractory products with different Al_2O_3 content. Ref. 7. Tab. 5.

Key words: aluminosilicate refractories, chamotte, sintering, water absorption, mullite, firing temperature.

UDC 691.278:662.998-4].017:620.18

Study of the structural and technological properties of expanded vermiculite in the production of refractory thermal insulation

Rumi M. Kh., Urazaeva E. M., Nurmatov Sh. R., Irmatova Sh. K., Zufarov M. A., Faiziev Sh. A., Mansurova E. P. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 79–86.

The influence of the structure, mineralogical and fractional composition of expanded vermiculite obtained from a concentrate with an irregular structure of phlogopite / vermiculite, as well as the molding method on the properties of ceramovermiculite, has been studied. It is shown that the color of the material can be an indicator of varying degrees of vermiculitization and dehydration of hydrophlogopite. Heat treatment of vermiculite concentrate in production at a temperature of 1000 °C is insufficient for this type of mica. With the use of additives of refractory clay, samples of ceramovermiculite with a density of 880–1120 kg/m^3, compressive strength 0,54–0,91 MPa (semi-dry pressing) and a density of 530–620 kg/m^3, compressive strength 0,21–0,45 MPa (plastic molding) were obtained. Ill. 7. Ref. 20. Tab. 4.

Key words: ceramovermiculite, phlogopite, vermiculite, swelling, diffraction patterns, IR-spectra, elemental composition.

UDC 620.22-419-033:666.3

Obtaining of aluminum-matrix composite materials, dispersed-reinforced with ceramic particles

Khazin M. L., Apakashev R. A., Davydov S. Ya. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 87–93.

Increased resistance to heat is one of the important requirements for the creation of promising materials and products from them. A similar requirement is potentially met by functional metal-matrix composite materials reinforced with ceramic particles and possessing high physical and mechanical properties. Due to the availability and high manufacturability, a significant part of metal matrix materials are composite materials based on aluminum and its alloys. In this paper, we propose a new method for obtaining dispersion-reinforced alumina-matrix composite materials based on the combination of the powder metallurgy method and the in situ method. The technical result of the proposed method is the exclusion of the cost of special equipment and tooling for creating both mechanical pressure on the workpiece during heating, and creating a vacuum or an inert gas environment. Ill. 5. Ref. 28. Tab. 2.

Key words: composite aluminum-matrix materials, in situ method, dispersed reinforcement, dispersed-reinforced ceramic particles.

UDC 666.3:546.281'261].017:539.92

Influence of surface layer morphology of SiSiC ceramics on tribological characteristics of hybrid friction pair

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 94–99.

The regularities of tribological characteristics changes of hybrid steel – SiSiC ceramic friction pair during the transformation of ceramic surface morphology are established. It was revealed that morphology of grinding surface significantly affects the tribological characteristics of steel – SiSiC ceramic pair. It is shown that intensification of grinding mode increases the tangential 25 and friction coefficient, track width, sticking area and width of the wear area. Ill. 4. Ref. Tab.

Key words: SiSiC ceramics, tribological characteristics, roughness, morphology, friction, wear, grinding regime.

UDC 669.1+666.76.001.8].(477):355.426.4

Pain and hopes of metallurgists and refractories manufacturers in Ukraine

Kononov V. A. // New Refractories. — 2022. — No 5. — P. 101–107.

The current state of metallurgy and refractory sub-sector of Ukraine is considered. Provided information about the destruction of enterprises resulting from hostilities for the liberation of Donbass. Options for continuing the activity of the refractory industry are considered. Ref. 6. Tab. 1.

Key words: metallurgy, deindustrialization of the economy, refractory sub-sector, unshaped refractories.