



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

▲ **ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ**

▲ **СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

▲ **ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ**

▲ **ТЕПЛОТЕХНИКА**

▲ **НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ**

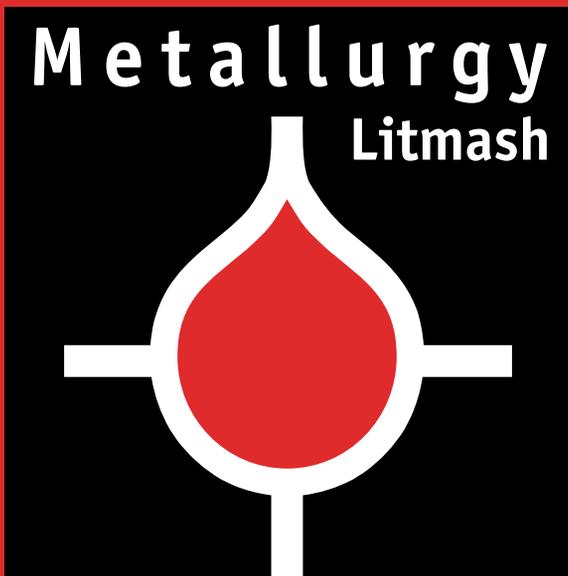
▲ **ИЗОБРЕТЕНИЯ**

▲ **ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА**

70-летие Победы!

5

МАЙ 2015



Международная выставка
машин, оборудования,
технологий и продукции
металлургической
промышленности
и литейного производства

3-6 июня 2014 г.

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



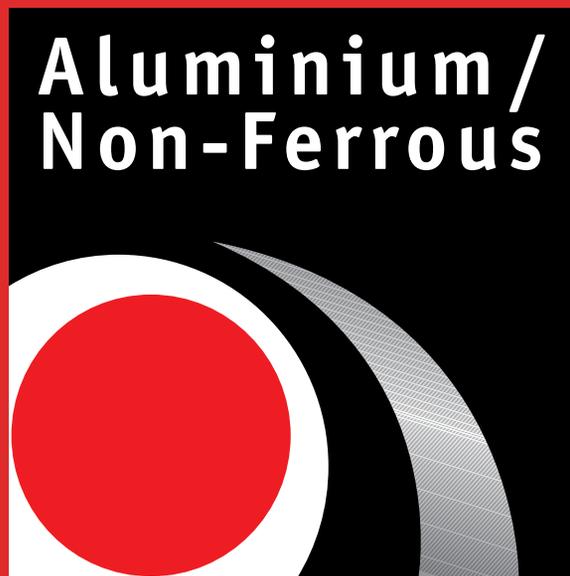
129085, Россия, г. Москва, ул. Б. Марьинская, д. 9, стр. 1
Тел./факс: (495) 734-99-66
E-mail: info@metal-expo.ru
[Http://www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)



Messe Düsseldorf GmbH
P.O. Box 10 10 06
40001 Düsseldorf, Germany
Tel.: +49 (0) 2 11/45 60-77 93
Fax +49 (0) 2 11/45 60-77 40
www.messe-duesseldorf.de
RyfischD@messe-duesseldorf.de



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



Международная выставка
оборудования, технологий
и продукции из алюминия,
цветных металлов и их сплавов

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 05.05.15. Формат 60×84 1/8.
 Бумага мелованная
 Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00
 Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Сатбаев Б. Н., Жарменов А. А., Кокетаев А. И., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Коррозионная стойкость СВС-огнеупорных материалов в расплавах промышленных шлаков. 3

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Футеровка рудно-термической печи повышенной стойкости. 7

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Щербакова Т. А., Шевелёв А. И., Сенаторов П. П. Новое высокомагнезиальное карбонатное сырье для огнеупорной промышленности России. 11

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Аксельрод Л. М. Стратегические направления развития огнеупорных материалов для металлургии в России. 17

Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Гороховский А. М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС. 29

ТЕПЛОТЕХНИКА

Воронов Г. В., Антропов М. В., Порох О. В., Глухов И. В., Гольцев В. А. Температурное состояние в рабочем пространстве современной дуговой сталеплавильной печи. 40

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Плотные огнеупоры из карбидизированных гранул. 43

Богданов С. П. Синтез нитрида титана из элементов в присутствии йода. 48

Трифонов Ю. Г., Кузнецова Д. Е., Досовицкий Г. А., Омаров А. Ю., Новосёлов Р. А., Тарасовский В. П. Получение люминесцентной керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием. 52

Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С., Колпак А. В. Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа. 58

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам. 63

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г. 13-я Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва). 65

Об инновационной образовательной программе. 67

Abstracts. 71

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T., Satbaev S. B. Corrosive resistance of SHS-refractory materials in the processed slag's melts. 3

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. Ore-thermal furnace lining with increased resistance. 7

RAW MATERIALS

Shcherbakova T. A., Shevelev A. I., Senatorov P. P. New high-magnesia carbonate raw material for Russian refractory industry. . . 11

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Aksel'rod L. M. Strategic direction for refractory materials development in Russian metallurgy. 17

Pviniskii Yu. E., Grishpun E. M., Gorokhovskii A. M. The technology development, the production and the service life of shaped and non-shaped refractories on base of highly concentrated ceramic bonding suspensions (HCBS). 29

HEAT ENGINEERING

Voronov G. V., Antropov M. V., Porokh O. V., Glukhov I. V., Gol'tsev V. A. Temperature condition in the working space of the modern electric arc steel-making furnace. 40

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. High-dense refractories made out of carbide-based pellets. 43

Bogdanov S. P. Titanium nitride synthesis out of the elements in iodine presence. 48

Trifonov Yu. G., Kuznetsova D. E., Dosovitskii G. A., Omarov A. Yu., Novoselov R. A., Tarasovskii V. P. Luminescent ceramics production out of the cerium-doped yttrium-aluminum garnet. . . 52

Kairakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S., Kolpakov A. V. The investigation of Al_2O_3 influence on the acid resistance and thermal stability of the acid-resistant ware by means of regression analysis. 58

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories. 63

INFORMATION

Gavrik G. G. The 13th International Conference of Refractorists and Metallurgists (March 19–20, 2015, Moscow). 65

An innovation educational program. 67

Abstracts. 71

Д. Т. Н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. А. Жарменов,
д. т. н. А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев (✉), С. Б. Сатбаев

Астанинский филиал РППГ «Национальный центр по комплексной разработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 666.762.091.017:[620.193.93+620.178.16

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СВС-ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ШЛАКОВ

Приведены результаты исследований по получению составов коррозионно-стойких огнеупоров, эксплуатируемых в агрессивных средах, в расплавах металла и шлака. Материалы получены в Астанинском филиале РППГ «НЦ КПМС РК».

Ключевые слова: огнеупоры, СВС-технология, коррозионная стойкость, агрессивная среда, шлаки.

Возрастающие требования к качеству продукции и снижению эксплуатационных затрат диктуют необходимость улучшения механических и эксплуатационных свойств огнеупорных материалов в футеровке металлургических и тепловых агрегатов. Замена традиционно используемых материалов на более стойкие, но дорогие огнеупоры не всегда экономически целесообразна.

Огнеупоры нового поколения для металлургических производств должны обладать высокими показателями: механической прочностью и коррозионной стойкостью в высокотемпературных средах различной химической природы (расплавы, шлаки, раскислители и др.), износостойкостью, в том числе при гидродинамических воздействиях, устойчивостью к термоциклическим воздействиям и др. Эти показатели должны обеспечивать необходимый запас стойкости огнеупорной футеровки. Создание огнеупоров нового поколения возможно на базе использования СВС-технологии, основанной на термохимическом взаимодействии двух или более компонентов исходных порошковых композиций в режиме технологического горения (СВС). При этом за очень короткие промежутки времени синтезируются жаростойкие керамические материалы с заданными эксплуатационными свойствами. Однако налаживание выпуска огнеупоров, целиком изготавливаемых из реакционно-способных компонентов, приведет к значительному их удорожанию. В этой связи представляет интерес исследование механизмов горения

СВС-шихты, приводящих в конечном итоге к сочетанию необходимых свойств огнеупорного материала в экстремальных условиях. Ввиду этого одной из важных задач является разработка огнеупорной массы, синтезируемой по СВС-технологии для футеровки сталеплавильных агрегатов. Эта масса позволила бы продлевать срок службы огнеупоров при эксплуатации в агрессивных средах, в расплавах металла и шлака [1, 2].

Детальный анализ различных методов определения стойкости огнеупоров в расплавах показал, что достаточно точную и надежную оценку ее величины можно получить при совместном использовании динамического и статического методов [3]. Динамический метод с вращением образцов в расплаве обеспечивает получение данных о кинетике процессов коррозии, статический метод с неподвижными образцами — данные о характере взаимодействия в условиях границы раздела трех фаз; совокупная оценка по обоим методам дает возможность прогнозирования стойкости в реальных условиях службы. Указанные принципы положены в основу разработанной методики комплексных высокотемпературных испытаний синтезированных по СВС-технологии огнеупоров на шлакоустойчивость [4]. Установка для проведения таких испытаний состоит из высокотемпературной электрической печи, оборудованной механизмом вращения образцов и системой автоматического регулирования температуры, обеспечивающей точность ее поддержания в пределах $\pm 0,5$ °С.

Шлакоустойчивость огнеупора характеризуется двумя показателями: линейной скоростью коррозии (W , мм/сут) — при проведении статических испытаний; уменьшением объема погруженной в шлакомассу части образца



Н. Т. Шалабаев
E-mail: fnc-astana@mail.ru

Таблица 1. Характеристика синтезируемого огнеупорного материала составов № 1–3

Показатели	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, мас. %:			
MgSO ₄ · 7H ₂ O	8,5	18,4	6,5
Al, АПВ-1	5,0	7,0	8,4
технический глинозем	13,4	20,7	16,7
хромитовый концентрат	20,8	Остальное	25,3
шамот	–	–	Остальное
бой изделий:			
периклазохромитовых	Остальное	–	–
хромитомагнетитовых	»	–	–
декстрин	3,0	–	–
Открытая пористость, %	2,0	1,5	1,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,59	3,77	3,88

Таблица 2. Матрица планирования, экспериментальные и расчетные данные при изучении шлакоустойчивости огнеупоров состава № 1

Номер опыта	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X/* ¹	XX/* ²
1	–	–	–	+	+	+	6,85	6,60
2	–	+	–	–	+	–	12,60	12,34
3	–	–	+	+	–	–	14,91	14,66
4	–	+	+	–	–	+	19,62	19,88
5	+	–	–	–	–	+	29,09	28,84
6	+	+	–	+	–	–	40,43	40,69
7	+	–	+	–	+	–	44,29	44,54
8	+	+	+	+	+	+	56,11	55,88

*1 Средняя величина разъедания из четырех определений, об. %.
*2 Расчетная величина разъедания, об. %.

Таблица 3. Матрица планирования, экспериментальные расчетные данные при изучении шлакоустойчивости огнеупоров составов № 2 и 3

Номер опыта	X ₁	X ₂	X ₃	Состав № 2		Состав № 3	
				X/	XX/	X/	XX/
1	–	–	–	1,68	1,70	1,04	1,07
2	–	+	+	5,54	5,64	4,07	4,09
3	+	+	–	15,24	15,06	13,62	13,66
4	+	–	+	14,16	14,22	12,45	12,48

(ΔV, %) по объему — при проведении динамических испытаний. Печь нагревали со скоростью 150–200 град/ч до температуры испытаний, выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. В статических условиях образцы выдерживали в расплаве в течение заданного времени неподвижно, в динамических условиях — вращали с заданной частотой, после чего их извлекали из расплава, оставляли над тиглем в течение 1 ч для стекания остатков расплава и охлаждали в выключенной печи до комнатной температуры.

Результаты определения шлакоустойчивости различных огнеупорных материалов по разработанной методике показали, что она

обеспечивает получение достаточно точных и воспроизводимых данных; ошибка определения в среднем составляет 6–8%. По разработанной методике оценивали шлакоустойчивость огнеупорных изделий, изготовленных по СВС-технологии на основе составов, содержащих сульфат магния, алюминий марки АПВ-1, бой периклазохромитовых изделий, хромитовый концентрат, технический глинозем, шамот, декстрин и алюмохромфосфатную связку. Состав огнеупоров и их некоторые свойства приведены в табл. 1.

Коррозионную стойкость огнеупоров изучали в расплаве шлака следующего состава, мас. %: SiO₂ 22,2, Al₂O₃ 6,17, Fe₂O₃ 3,33, FeO

Таблица 4. Состав используемых шлаков

Шлак	Массовая доля, %				
	SiO ₄	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO + Fe ₂ O ₃
Конвертерный	11,12	1,23	36,95	7,16	37,83
Синтетический 1	10,00	25,00	45,00	5,00	15,00
Синтетический 2	16,11	31,90	47,44	3,47	0,38

6,91, CaO 41,7, MgO 16,50, MnO 3,19, Na₂O 0,33. При проведении динамических испытаний был использован метод многофакторного планирования эксперимента со следующими интервалами варьирования факторов: X_1 — температура шлакомассы $t_{ст}$, от 1400 (–) до 1550 °C (+), X_2 — длительность испытания τ от 16 (–) до 24 ч (+), X_3 — частота вращения образцов в расплаве n от 20 (–) до 40 мин⁻¹ (+).

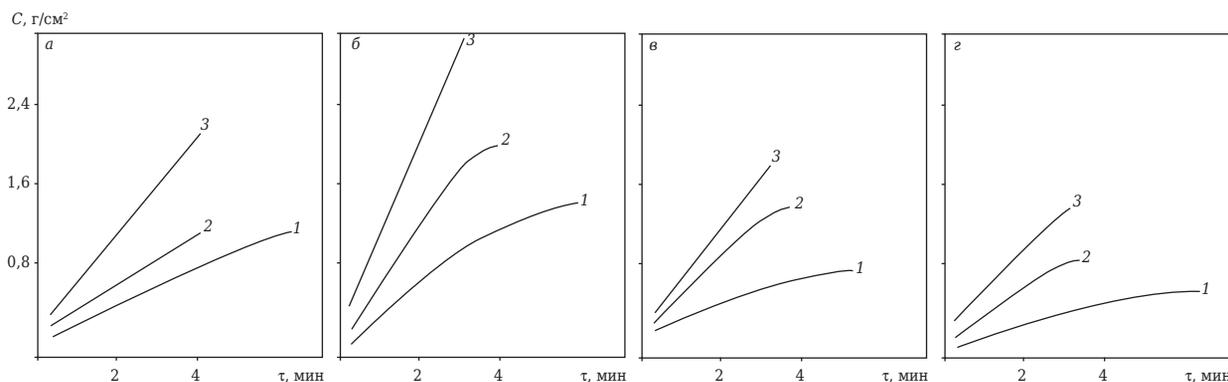
Шлакоустойчивость огнеупорных изделий состава №1 исследовали на образцах размерами 20×20×120 мм с помощью полного факторного эксперимента с общим числом опытов $2^n = 2 \cdot 3 = 6$, где n — число факторов. Обработка полученных результатов показала, что коэффициенты при взаимодействующих факторах (X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3) в рассчитанном уравнении регрессии оказались незначимыми. В связи с этим в проведенном исследовании на огнеупорах составов №2 и 3 была использована полуреплика полного факторного эксперимента с числом опытов для каждого материала $2^{n-1} = 2^{3-1} = 4$. Уравнения регрессии, полученные при этом, не учитывают эффекты взаимодействия факторов, которые, как показано на примере состава №1, в данных интервалах варьирования незначимы.

Матрицы планирования, экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2 (для состава №1) и табл. 3 (для составов №2 и 3). На основании экспериментальных данных были рассчитаны следующие уравнения регрессии: состав №1: $y = 27,93 + 14,56X_1 + 4,27X_2 + 5,18X_3$, состав №2: $y = 9,16 + 5,54X_1 + 1,23X_2 + 0,68X_3$, состав №3: $y = 7,90 + 5,24X_1 + 1,05X_2 + 0,47X_3$, где y — уменьшение объема погруженной в расплав частицы образца во время испытания, %. Статистический анализ полученных результатов показал, что процесс коррозии образцов испытуемых огнеупоров адекватно описывается рассчитанными линейными уравнениями регрессии в выбранных интервалах варьирования независимых переменных. Анализ полученных результатов свидетельствует, что из исследованных факторов наибольшее влияние на коррозию огнеупоров в расплаве шлака оказывает температура, причем степень ее влияния несколько возраста-

ет при увеличении содержания Al₂O₃. В стандартных условиях испытаний ($t_{ст} = 1500$ °C, $n = 20$ мин, $\tau = 24$ ч при температуре расплава 1400 °C) повышение содержания в огнеупоре Al₂O₃ от 3 до 15 % увеличивает шлакоустойчивость огнеупоров в 3,6 раза, при температуре расплава 1000 °C — в 3 раза. В процессе последующих испытаний огнеупоров в расплаве шлака в динамическом режиме при $t_{ст} = 1500$ °C, $n = 20$ мин, $\tau = 24$ ч на образцах размерами 11×11×80 мм установлены усредненные величины коррозионной стойкости. Эти величины составляют: для состава №1 22 об. %, №2 27 об. %. Погрешность определений во всех экспериментах в пределах ± 1 %.

Исследовали также шлаковый износ огнеупорных образцов с содержанием Al₂O₃ 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 5,0, 7,0, 10,0, 13,0 и 15,0 % в контакте с конвертерным и синтетическими шлаками. Состав шлаков приведен в табл. 4, шлаковая нагрузка — 20 г шлака на 1 см² поверхности контакта огнеупора с шлаком. Полученные результаты показаны на рисунке. Ход кривых износа огнеупора показывает, что во всех случаях растворение протекает в диффузионной области. Независимо от содержания Al₂O₃ с большой скоростью материал огнеупора растворяется в синтетическом шлаке 2, с минимальной скоростью — в контакте с конвертерным шлаком. По содержанию Al₂O₃ кривые износа можно разбить на участки, на которых износ может быть выражен в виде линейных зависимостей со значениями коэффициента корреляции по модулю от 0,64 до 0,83.

В контакте с конвертерным шлаком при содержании Al₂O₃ в огнеупоре от 2,0 % и более степень износа огнеупора увеличивается и достигает максимального значения при содержании в огнеупоре 5,0 % Al₂O₃. Далее до содержания Al₂O₃ 10,0 % износ уменьшается незначительно — с коэффициентом 0,019, при содержании Al₂O₃ более 10,0 % происходит более резкое снижение шлаковой коррозии — с коэффициентом 0,092 (табл. 5). В контакте с синтетическими шлаками максимум износа отмечается при содержании Al₂O₃ 8,0–10,0 %. С большой скоростью материал огнеупора растворяется в контакте с синтетическим шлаком 2, что является следствием присутствия



Кривые износа C огнеупора, содержащего 2,0 (а), 5,0 (б), 10,0 (в) и 15 (г) % Al_2O_3 , в шлаковом расплаве: 1 — конвертерный шлак; 2 — синтетический шлак 1; 3 — синтетический шлак 2

Таблица 5. Зависимость шлакоустойчивости футеровки от содержания Al_2O_3 в огнеупоре и продолжительности взаимодействия

Шлак	Продолжительность взаимодействия, мин	Интервал значений содержания Al_2O_3 в огнеупоре (x), %	Уравнение зависимости количества перешедшего в расплав огнеупора (Y) от содержания (x), g/cm^2	Коэффициент корреляции	Среднеквадратичное отклонение, g/cm^2
Конвертерный	5,0	$2,0 < x < 5,0$	$Y = 0,021x + 0,710$	0,64	0,12
		$5,0 < x < 10,0$	$Y = 0,019x + 1,971$	-0,78	0,05
		$10,0 < x < 15,0$	$Y = -0,092x + 4,642$	-0,80	0,18
Синтетический 1	1,5	$2,0 < x < 10,0$	$Y = 0,010x + 0,291$	0,82	0,04
		$10,0 < x < 15,0$	$Y = -0,038x + 2,120$	-0,80	0,07
Синтетический 2	3,0	$2,0 < x < 10,0$	$Y = 0,017x + 0,617$	0,74	0,10
		$10,0 < x < 15,0$	$Y = -0,069x + 3,965$	-0,79	0,14
	1,5	$2,0 < x < 10,0$	$Y = 0,016x + 0,495$	0,74	0,09
		$10,0 < x < 15,0$	$Y = -0,070x + 3,731$	-0,79	0,16
3,0	$2,0 < x < 10,0$	$Y = 0,034x + 0,983$	0,74	0,20	
	$10,0 < x < 15,0$	$Y = -0,145x + 7,744$	-0,83	0,30	

в нем SiO_2 , ускоряющего распределение растворяющегося кремнезема в объеме шлака и тем самым увеличивающего скорость растворения огнеупора.

Таким образом, износ огнеупора при контакте с конвертерным и синтетическими шлаками происходит путем растворения с его поверхности; проникновение компонентов шлака в глубь огнеупора незначительно. В контакте с конвертерным шлаком наименьшей стойкостью (в пределах составов исследованных материалов) обладают массы с содержанием Al_2O_3 5,0 %, в случае синтетических шлаков максимум износа смещается в область масс с содержанием Al_2O_3 8,0–10,0 %. Растворение материала огнеупора в воздействующем расплаве

протекает в диффузионной области. Большая скорость растворения огнеупора в синтетическом шлаке 2 объясняется присутствием в нем кремнезема. Зависимость износа огнеупора от содержания в нем Al_2O_3 может быть представлена в виде кусочно-линейной функции со значениями коэффициента корреляции по модулю от 0,64 до 0,83.

Для повышения стойкости в контакте с конвертерным шлаком необходимо использовать полуокислые материалы с содержанием Al_2O_3 менее 5,0 % или составы с содержанием Al_2O_3 более 10,0 %. Алумосиликатные материалы с содержанием Al_2O_3 2–15 % не могут быть рекомендованы для службы в контакте с синтетическими шлаками.

Библиографический список

1. **Исмаилов, М. Б.** Докторская диссертация, Алма-Ата, ИПГ, 1992.
 2. **Заявка 4380806/23-33/029414 СССР.** Огнеупорная набивная масса для футеровки /

Ксандопуло Г.И., Исмаилов М. Б. и др.; опубл. 01.03.88.
 3. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, состояние и перспек-

тивы / А. Г. Мержанов, М. Б. Каширенинов. — М. : ВИНТИ, Центр, 1987.

4. **Сатбаев, Б. Н.** Технологические характеристики новых синтезированных огнеупоров / Б. Н. Сатбаев, А. А. Жарменов, А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 42–47.

Satbaev, B. N. Production properties of new synthesized refractories / B. N. Satbaev, A. A.

Zharmenov, A. I. Koketaev, N. T. Shalabaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 210–214. ■

Получено 18.03.15

© Б. Н. Сатбаев, А. А. Жарменов, А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев, С. Б. Сатбаев, 2015 г.

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

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

УДК 666.76.621.365.22.043.1

ФУТЕРОВКА РУДНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ

Цель работы — анализ причин малой стойкости футеровки рудно-термической печи для плавки аргиллитов и механизма износа футеровки. В результате проведенного анализа разработанная конструкция электропечи позволила обеспечить ее безопасную безаварийную работу, увеличить коэффициент использования во времени (от 0,33 до 0,73) и объем перерабатываемой шихты, сократить количество ремонтов и расход электроэнергии. Срок службы увеличился с 3 до 16 мес. На Лениногорском полиметаллическом комбинате внедрена аналогичная футеровка с применением углеродистых блоков в подине электропечи свинцового производства.

Ключевые слова: футеровка, рудно-термическая печь, огнеупоры на основе плавленного зерна, периклазохромитовый и хромитопериклазовый огнеупоры, углеродистые блоки.

Для экономии огнеупоров очень важно иметь равномерно изнашивающуюся по всей поверхности футеровку. Получить равностойкую футеровку можно при условии использования дифференцированной кладки, сочетающей огнеупоры различной стойкости к реагентам плавки и газовой среды. Известны работы, касающиеся применения комбинированных схем кладки в агрегатах цветной металлургии [1–3]. Для повышения стойкости футеровки наиболее изнашиваемых зон в тепловых агрегатах цветной металлургии ВНИИЭнергоцветметом разработаны и внедрены комбинированные схемы кладки [4]. В настоящей статье рассмотрен опыт применения комбинированной футеровки рудно-термической печи на специализированном предприятии «Ангренэнергоцветмет». Для правильного выбора огнеупоров, рационального способа кладки и выяснения путей повышения ее стойкости необходимо знать условия эксплуатации, характер разрушений футеровки агрегата в зависимости от различных факторов, а также технические возможности огнеупорных материалов.

Продолжительность службы футеровки электропечи для плавки аргиллитов в условиях предприятия «Ангренэнергоцветмет» составляла 2–3 мес. Печь имела принудительное охлаждение: подина охлаждалась воздухом, свод и стены — технической водой, подаваемой в кессоны; свод состоял из пяти ошипованных кессонов. По шипам нанесена хромомagneзитовая масса. Стены печи состояли из двух рядов водоохлаждаемых кессонов: верхнего и нижнего. В каждом ряду по 15 кессонов. Верхний ряд кессонов ошипован и обмазан по шипам хромомagneзитовой массой. Футеровку нижнего ряда кессонов выполняли из хромомagneзитовых огнеупоров, подину — из шамотных, хромомagneзитовых огнеупоров и углеродистых блоков высотой 400 мм. Углеродистые блоки не спекались между собой, что приводило к проникновению металла по швам.

Для исследования рациональной конструкции футеровки электропечи были испытаны на взаимодействие с расплавами шлака, сульфидной и металлической фазами огнеупоры следующих видов: ПХПУ — периклазохромитовые на основе плавленного периклазохромита, ХМ — хромитопериклазовые, ПХС — периклазохромитовые, МПМ — периклазовые плавильные, ШБ — шамотные, ПО — углеродистые. Свойства огнеупоров приведены в табл. 1. Ис-



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

Таблица 1. Физико-механические показатели огнеупорных изделий

Показатели	ПХПУ	ХМ	ПХС	МПМ	ШБ	ПО
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	30,0	25,0	30,0	30,0	40,0	27,4
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены, не менее	6	3	5	1	12	Не норм.
Открытая пористость, %, не более	16	24	20	17,5	24	21
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	3,10	2,95	2,90	2,86	2,02	–
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1640	1500	1600–1650	1630–1670	1300	–

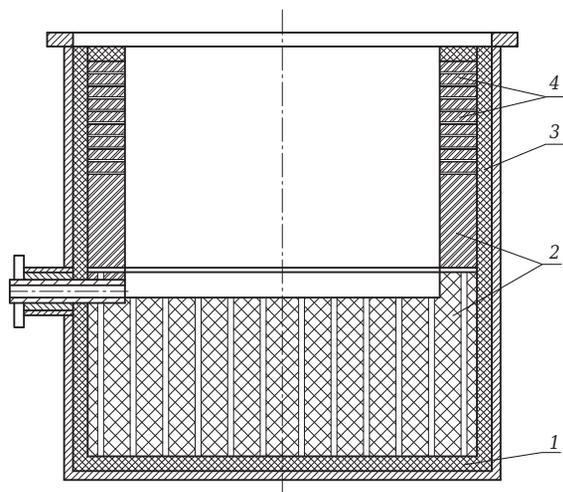


Рис. 1. Схема комбинированной футеровки рудно-термической печи: 1 – углеродистая набивка; 2 – углеродистые блоки; 3 – хромагнетитовая засыпка; 4 – шамотные огнеупоры

следования выполняли методом погружения образцов огнеупоров в расплавы шлака, сульфидной и металлической фаз. Образцы отбирали из промышленной печи предприятия «Ангренэнергоцветмет». Расплавы готовили расплавлением твердых образцов в графитовом тигле в печи Таммана в восстановительных условиях, близких к условиям промышленной печи. Температура расплава 1450 °С. Из стандартных огнеупоров вырезали образцы размерами 32×32×66 мм. Перед погружением их нагревали над расплавом при 1450 °С в течение 0,3 ч, затем опускали в расплав на глубину 20 мм и выдерживали в течение 1 ч. Степень пропитки определяли на микроскопе NU-2.

Установлено, что интенсивность пропитки зависит от состава расплавов и огнеупоров. Большая пористость и трещиноватость огнеупора способствуют увеличению миграции расплава. Наиболее стойкими в ряду магнезиальных огнеупоров оказались огнеупоры ПХПУ и МПМ на основе плавленного зерна. Очевидно, это связано с увеличением количества прямых межзеренных связей и уменьшением пористо-

сти. Однако огнеупоры марки МПМ нетермостойкие, поэтому использовать их в условиях периодического режима производства не рекомендуется. Углеродистые изделия ПО, как показали лабораторные исследования, отличаются значительной устойчивостью к воздействию жидких шлаков и металлов. Эти огнеупоры не плавятся и не деформируются при температуре службы.

На основании лабораторных исследований и конструктивных разработок для увеличения кампании электропечи предприятия «Ангренэнергоцветмет» была усовершенствована ее футеровка, что предусматривало применение углеродистых блоков, размещение леток для выпуска металла и шлака, замену кессонов пленочным водяным охлаждением и установку неводоохлаждаемого свода. На рис. 1 показана схема футеровки печи. Подина выложена из углеродистых блоков высотой 1600 мм. Высота углеродистых блоков определена расчетом удаления точки, в которой происходит застывание расплава, т. е. при данной высоте расплав в случае проникновения его по швам успеет застыть, не попав под блоки. Швы между блоками заполняли самоспекающейся углеродистой пастой. Увеличение толщины футеровки подины и заполнение швов обеспечило монолитность и предотвратило проникновение расплава под блоки и всплытие подины. Для создания равностойкой футеровки кладку стен печи выполняли комбинированно в два слоя. Нижний слой, контактирующий с расплавом, футеровали углеродистыми блоками, зазор между блоками и кожухом заполняли углеродистой пастой для придания кладке монолитности. Верхний слой, находящийся выше уровня расплава, футеровали периклазохромитовыми огнеупорами на основе плавленного периклазохромита, а зазор между кожухом и кладкой заполняли хромагнетитовой спекающейся засыпкой, которая позволила обеспечить герметизацию и монолитность огнеупорной кладки.

После 30 сут работы печь была остановлена для контрольного обследования состояния фу-

Таблица 2. Химический состав огнеупоров после службы

Огнеупор	Зона	Содержание, %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	Na ₂ O	K ₂ O
Шамотный	Рабочая	54,93	26,00	2,86	–	–	–
	Переходная	60,45	31,20	1,55	–	–	–
	Наименее измененная	60,15	29,80	1,97	–	–	–
Углеродистый	–	0,34	0,80	–	88,60	2,59	0,64

теровки. Визуальный осмотр подины показал, что на ней образовался гарнисаж толщиной 10–15 см вследствие высокой теплопроводности графита. Было предложено исключить принудительное охлаждение, чтобы предотвратить зарастание подины. В стенах печи в районе шлакового пояса начался износ углеродистой футеровки, толщина изношенного слоя составила 60 мм. В процессе работы печи в периодическом режиме в результате оголения углеродистых блоков при выпуске шлака и отсутствии слоя шихты над уровнем расплава произошли разрушение блоков и обрушение периклазохромитовой футеровки стен, которая имела незначительный износ. Ввиду этого при проведении текущего ремонта после 3 мес работы печи стены в районе газового пространства были выполнены шамотными изделиями взамен дорогостоящих дефицитных плавящихся периклазохромитовых огнеупоров.

Анализ стойкости футеровки рудно-термической печи после реконструкции показал, что на границе расплава и газовой среды наиболее сильно проявляются все агрессивные факторы воздействия на футеровку. Износ огнеупоров в этой зоне усиливается и более высокой температурой — 1350–1450 °С, в то время как температура на подине не поднимается выше 1220 °С, а в районе газового пространства под сводом — выше 800 °С. На износ футеровки влияют также неоднородность шихты по химическому составу и перегрев шлака при его выпуске. Изменение конструкции кожуха печи путем увеличения соотношения высоты кожуха и его диаметра позволило создать достаточную засыпку из шихты над расплавом, предохраняющую графитсодержащую футеровку от окисления. Для обеспечения безопасной и безаварийной работы кессоны заменены пленочным охлаждением. Стойкость реконструированной футеровки печи составила 16 мес. Для изучения взаимодействия футеровки с продуктами плавки были проведены петрографический и химический анализы.

После окончания кампании электропечи были отобраны пробы шамотного огнеупора в районе газового пространства и углеродисто-

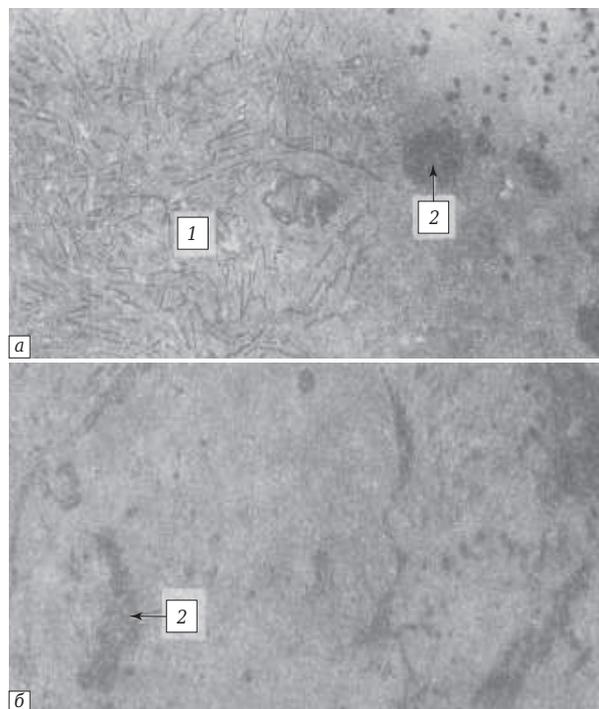


Рис. 2. Микроструктура шамотного огнеупора после службы в рудно-термической печи: а — рабочая зона; б — переходная зона; 1 — муллит; 2 — поры

го блока с подины. Результаты исследований показали, что шамотный огнеупор во время службы приобрел зональное строение (табл. 2). В нем выделяются наименее измененная, переходная (2 подзоны) и рабочая зоны. На поверхности рабочей зоны наблюдается стекловидная корочка. Рабочая зона огнеупора толщиной от 2 до 5 мм представлена иглами муллита, остатками зерен шамота, стеклом (рис. 2, а). Две переходные подзоны толщиной по 20 мм имеют розоватую окраску и отличаются друг от друга лишь ее оттенками; микроскопически различий между подзонами практически не наблюдается. В переходной зоне при сильном увеличении можно различить стекловидное вещество, пронизанное мельчайшими иглками муллита (рис. 2, б). Происходит муллитизация зерен шамота и связующей массы. Наименее измененная зона почти ничем не отличается от огнеупора до службы. Таким образом, ос-

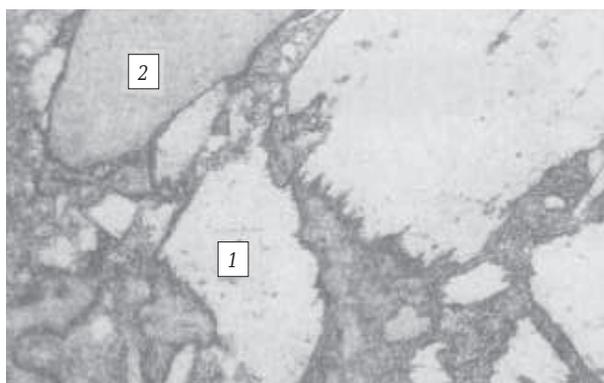


Рис. 3. Микроструктура углеродистого блока после службы в рудно-термической печи: 1 — графит; 2 — муллитовый шамот

новые изменения в огнеупоре происходят в рабочей зоне, в которой под действием температуры и минералов газовой фазы образуется и накапливается стекло, а также укрупняются кристаллики муллита по мере продвижения к горячему концу огнеупора. В углеродистом блоке изменений после службы не обнаружено (см. табл. 2). Структура огнеупора показана на рис. 3. Зерна графита разобщены порами и зернами муллитизированного шамота.

По результатам исследования механизм износа огнеупоров можно представить следующим образом. В шамотных изделиях под действием температуры, минералов газовой фазы и выбросов высокотемпературного шлакового расплава происходят образование и

накопление легкоплавкого стекла, которое вытекает вместе с взвешенными в нем кусочками огнеупора. В углеродистых блоках изменений не происходит. Это обусловлено прежде всего свойствами углерода и, в частности, его кристаллической модификации — графита. Подина разрушается за счет возникновения трещин при остановках печи, взаимодействия с кислородом, имеющимся в расплаве, и расклинивающего действия муллита. Стены выгорают в области шлакового пояса ввиду проникновения воздуха через слой непроплавленной шихты. По результатам проведенных исследований разработана и испытана рациональная схема футеровки рудно-термической печи с применением высокостойких углеродистых огнеупоров и огнеупорных масс, что позволило увеличить срок службы футеровки в 2,5 раза. Разработанная конструкция электропечи позволила обеспечить ее безопасную и безаварийную работу, увеличить коэффициент использования во времени (от 0,33 до 0,73) и объем перерабатываемой шихты, сократить количество ремонтов и расход электроэнергии. Срок службы футеровки увеличился от 3 до 16 мес. Опыт применения комбинированной футеровки может быть распространен на электропечи цветной металлургии. На Лениногорском полиметаллическом комбинате внедрена аналогичная футеровка с применением углеродистых блоков в подине электропечи свинцового производства.

Библиографический список

1. *Strimple R. A., Beerhan C. R., Muhlhausen J. F.* // J. of Metals. — 1974. — Vol. 26, № 11. — P. 33, 35, 36, 39–41.
2. *А. с. 145602 СССР* / К. К. Стрелов // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. — 1962. — № 6. — С. 28.
3. *А. с. 145662 СССР* / А. С. Сухариер, А. И. Коровкин, В. Т. Табалаев [и др.] // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. — 1962. — № 6. — С. 38.
4. *Биркле, Г. В. Б.* Применение комбинированной футеровки в конвертерах медного производства //

Г. В. Б. Биркле, В. В. Словиковский, Т. А. Данилова [и др.] // Огнеупоры. — 1986. — № 5. — С. 46–49.

Birkle, G. V. B. The use of a combined lining in copper production converters / *G. V. B. Birkle, V. V. Slovikovskii, T. A. Danilova [et al.]* // Refractories. — 1986. — Vol. 27, № 5–6. — P. 294–297. ■

Получено 17.12.14

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

<p>CALL FOR PAPERS Abstracts due December 10th Hyatt Regency Vancouver ceramics.org/11cmcee</p>	<p>11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications CMCEE June 14–19, 2015</p>
<p>11-й Международный симпозиум по керамическим материалам и компонентам для энергетики и экологии</p>	
<p>14–19 июня 2015 г.</p>	<p>http://ceramics.org/</p>
<p>г. Ванкувер, Канада</p>	

ФГУП ЦНИИгеолнеруд, г. Казань, Россия

УДК 622.368.2:666.762.32 (470)

НОВОЕ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОЕ КАРБОНАТНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

Описаны гидромагнетитовые залежи двух генетических типов, выявленные на Халиловской магнетитоносной площади в Оренбургской обл. Приведены результаты аналитико-лабораторных исследований вещественного состава рудного материала. Указаны преимущества данного типа орудуения.

Ключевые слова: высокомагнезиальное карбонатное сырье, гидромагнетиты, магнетиты, расширение сырьевой базы, Халиловская магнетитоносная площадь (Оренбургская обл.).

В огнеупорной промышленности одним из основных сырьевых источников является магнетит, из которого изготавливают огнеупорные материалы для металлургии: крупноблочные и фасонные изделия, а также неформованные материалы (порошки, массы, смеси). Производят безобжиговые, обожженные и плавленные огнеупоры. Обожженные огнеупоры получают при высокотемпературном обжиге при 1300–1750 °С, плавленные (периклаз) — выше 2600 °С.

Ресурсный потенциал магнетита РФ представлен утвержденными промышленными запасами на 2014 г. в количестве 2,5 млрд т кристаллических магнетитов древних осадочных толщ, а также прогнозными ресурсами всех категорий 2,6 млрд т двух геолого-промышленных типов — кристаллические магнетиты и хемокластогенные магнетиты кайнозойских депрессий.

Разведанные запасы магнетита России, учитываемые Госбалансом, распределены на территории страны крайне неравномерно (рис. 1). Большинство из них сосредоточено в Сибирском регионе — 94,3% (Иркутская обл. 83,2%, Красноярский край 11,1%), на Урале — 5,3% и Дальнем Востоке — 0,4%. Распределенный фонд запасов составляет 9,5% общего объема, причем часть из них находится на стадии подготовки к освоению. В группу разрабатываемых месторождений входят Саткинское, Березовское месторождения (Челябинская обл.) и Киргитейское месторождение (Красноярский край). Основная доля (> 90%) промышленных запасов находится в нераспределенном фон-

де (см. рис. 1) и является на данный момент нерентабельной по ряду причин: дисбаланс между географическим размещением добычи, переработки магнетита (основные объемы

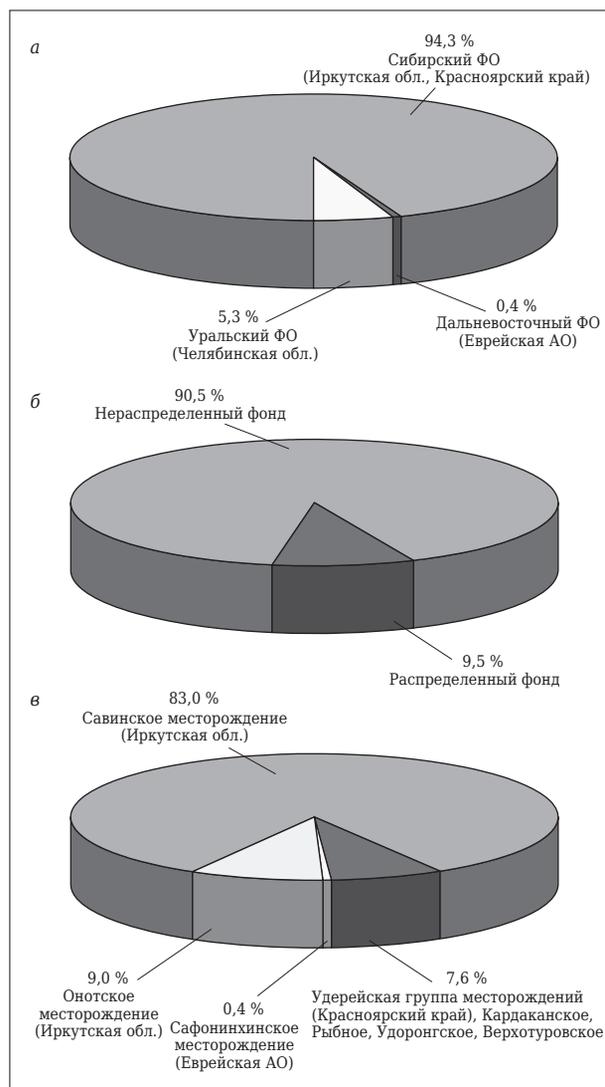


Рис. 1. Распределение запасов магнетита по субъектам

✉
Т. А. Щербакова
E-mail: root@geolnerud.net



Рис. 2. Месторождение Канвеара (Австралия) — кластогенного гидромагнетита озерной фации

сконцентрированы в Челябинской обл.) и крупных потребителей сырья и магниальной продукции в пределах Центральной и Сибирской металлургических баз; практически полное погашение запасов, доступных для открытой отработки на Саткинском месторождении, а подземная отработка на Гологорском участке ведет к росту затрат на добычу магнетита и удорожанию продуктов его передела; недостаточный объем производства высококачественных магниальных продуктов, а дефицит компенсируется существенными объемами импорта (до 60 тыс. т за 2012 г. по данным Федеральной таможенной службы РФ). В период подъема производственного потенциала страны появилась необходимость в развитии и расширении сырьевой базы неметаллических полезных ископаемых, в том числе и магнетита. Выявление месторождений магниальной сырья, расположенных вблизи его основных потребителей, в обжитых, экономически освоенных районах с хорошо развитой инфраструктурой, доступных для открытой отработки, является весьма актуальной задачей.

За рубежом известны месторождения и проявления гидромагнетита, формирование которого проходило в условиях озерных обстановок континентальных депрессий кайнозоя. Подобные месторождения известны в Австралии, Турции, Греции и в других странах. В австралийском штате Квинсленд открыты месторождения низкожелезистого криптокристаллического гидромагнетита озерного типа Марлбороу, Канвеара, Меримел и Ямба [5]. Все месторождения находятся на северо-западе от г. Рокхемптон. Общие запасы этих объектов превышают 500 млн т. Самым крупным из них является месторождение Канвеара с запасами 260 млн т промышленного гидромагнетита. Месторождение сложено мягкими гидромагнетитсодержащими аргиллитами, песчаниками и грунтами, насыщенными от 20 до

95 % гидромагнетитовыми нодулями (рис. 2). Месторождения успешно разрабатываются. Сырье обогащается на фабрике в Рокхемптоне. Это хемокластогенные магнетиты (гидромагнетиты), формирование которых связано с выветриванием гипербазитовых массивов и отложением продуктов выветривания в речных и озерных структурах континентальных депрессий. Изучив особенности и закономерности магнетитообразования в терригенно-карбонатных кайнозойских комплексах, создали модель формирования магнетит-гидромагнетитовых руд в осадочных толщах озерно-речных фаций [1, 2]. Такое моделирование позволило выявить перспективные площади с потенциальным оруденением нового для нашей страны геолого-промышленного типа — хемокластогенных магнетитов (гидромагнетитов) кайнозойских депрессий [3, 4]. Одним из таких объектов является Халиловская площадь в Оренбургской обл.

Работами ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» в пределах Халиловской магниитоносной площади впервые установлено магнетит-гидромагнетитовое оруденение нового геолого-промышленного типа. Прогнозные ресурсы этих руд в приповерхностном залегании, с учетом прямых признаков оруденения, апробированы ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» на Халиловской площади по кат. Р₃ в количестве 150 млн т. Халиловская площадь расположена в Гайском районе. Район хорошо освоен, с развитой сетью автомобильных, железных дорог и ЛЭП. Площадь объединяет одноименный массив серпентинитов и прилегающие к нему депрессионные кайнозойские структуры. Халиловский серпентинитовый массив занимает площадь до 260 км². По серпентинитам развита кора выветривания, с которой генетически связано магнетит-гидромагнетитовое оруденение.

Установлено, что Халиловская площадь наиболее перспективна на выявление гидромагнетитовых руд, связанных с кайнозойскими комплексами, развитыми в депрессиях, расположенных как на самом массиве, так и на прилегающих к нему. Одним из наиболее перспективных участков на гидромагнетитовое оруденение является Центрально-Халиловское проявление, расположенное в средней части Халиловского массива. Объект представляет собой ряд межгорных озерно-речных долин (впадин), хорошо выработанных процессами дезинтеграции и денудации, в результате которых голоценовые делювиальные и аллювиальные отложения развиты на дне (ложе) долин. Их борта сложены серпентинитами. Широко представлена зональность полного профиля коры выветривания по серпентинитам. В цен-

тральных частях межгорных долин выявлены озерные магнезит-гидроталькиит-гидромагнезитсодержащие отложения. Площадь локализации гидромагнезитов в межгорных долинах имеет протяженность 700–2000 и ширину 500–700 м (рис. 3).

Кроме того, гидромагнезиты выявлены в зоне выветрелых серпентинитов коры выветривания, на участках, выходящих на дневную поверхность и расположенных на склоновых элементах межгорных впадин. Размер участков достигает 150–170×40–50 м и более, они имеют округлые и эллипсовидные формы и четкие границы. На участках полностью отсутствуют почвенный слой и травяная растительность, с поверхности залегают зеленовато-серая масса из дресвы и более мелкой фракции выветрелого серпентинита, разогретой до 40 °С в летний период. Среди дресвы проявляется тонкодисперсный белый порошок в пойкилитовых текстурах — гидромагнезит, который местами образует мелкие комочки, легко растирающиеся вручную. Содержание гидромагнезита составляет 10–50 %. По нашим данным, гидрокарбонат магния образуется за счет микробиологической активности, которая приводит к деструкции силикатных и алюмосиликатных минеральных фаз. В результате жизнедеятельности микроорганизмов выделяется активный CO₂, который, взаимодействуя с освободившимся при деструкции серпентинита магнием образует гидромагнезит в виде тонкодисперсных агрегатов белого цвета (рис. 4).

В аккредитованных лабораториях ЦНИИ-геолнеруда проведены анализы проб: химический, рентгенографический фазовый, термический, эмиссионный спектральный, а также электронная микроскопия. Установлено, что озерные четвертичные отложения межгорных депрессий Центрально-Халиловского участка представляют собой мелоподобные агрегаты белого и серого цветов. Содержание гидромагнезита в них варьирует от 50 до 90 %. В ассоциации с гидромагнезитом находятся (табл. 1) хризотил, лизардит (9–49 %), гидроталькиит (2–20 %), доломит (до 15 %), хлорит (до 8 %), кварц (до 2 %), слюда (< 1 %). Химический состав отложений озерного терригенно-карбонатного комплекса межгорной впадины Центрально-Халиловского участка (табл. 2) представлен преимущественно оксидами магния, кремния и углерода. Незначительным содержанием (первые проценты) отмечаются оксиды железа, алюминия и кальция; оксиды натрия и калия — десятые доли процента, оксиды фосфора и серы — сотые

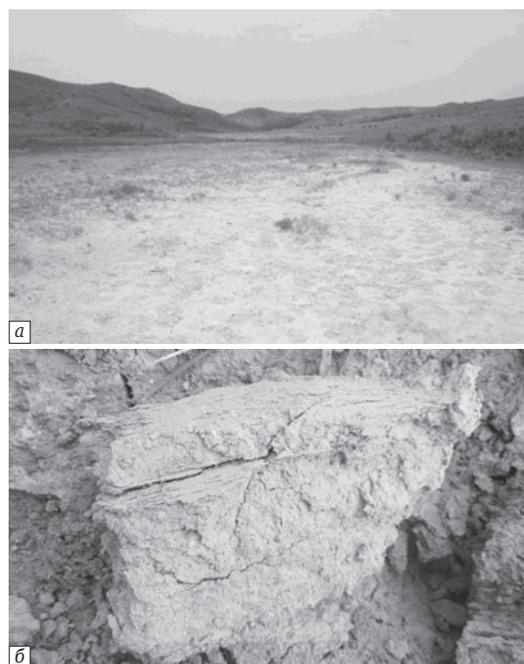


Рис. 3. Развитие гидромагнезитовых мергелей в межгорных долинах на Центрально-Халиловском участке



Рис. 4. Развитие дисперсного гидромагнезита по выветрелым серпентинитам на Центрально-Халиловском участке

доли процента. Основная масса осадочного материала представлена серпентинитом и гидромагнезитом.

Термоаналитические исследования проведены на синхронном термоанализаторе, который позволяет осуществлять одновременно в одном образце в одинаковых условиях программированного нагрева два метода термического анализа — термогравиметрический и диффе-

Таблица 1. Минеральный состав магнезитоносных осадочных комплексов Халиловской площади

Расположение на массиве	Номер пробы	Зона отбора пробы	Фазовый состав, мас. %
Ц	X-30	Маршрут-3	Серпентиновый минерал (лизардит) — 56, гидромагнетит — 36, гидроталькит — 8
Ц	X-33	Маршрут-3	Серпентиновый минерал (лизардит, хризотил) — 79, гидроталькит — 21, кварц — следы
Ц	X-34	Маршрут-4	Серпентиновый минерал (лизардит) — 29, гидромагнетит — 50, гидроталькит — 2, магнезит — 19, амфибол, слюда — следы
Ц	X-36	Маршрут-4	Гидромагнетит — 59, кварц — 6, серпентиновый минерал — 27, хлорит — 8
Ц	X-37	Маршрут-4	Гидромагнетит — 89, серпентиновый минерал — 9, кварц — 2, слюда — < 1
Ц	X-74	Маршрут-5	Серпентиновый минерал (лизардит) — 49, гидромагнетит — 50, хлорит — 1

Таблица 2. Химический состав магнезитоносных осадочных комплексов Халиловской площади

Номер пробы	Содержание, % (на абсолютно сухую навеску)														$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	Σ	
X-26	37,81	0,02	0,34	3,33	0,47	0,04	6,15	30,57	0,04	0,09	0,07	< 0,05	8,98	99,93	21,00
X-30	25,42	0,01	0,28	3,34	0,62	0,06	0,28	41,33	0,11	0,04	0,04	< 0,05	11,34	99,96	28,43
X-33	37,04	0,01	0,05	4,56	0,74	0,07	0,09	40,01	0,01	0,01	0,02	< 0,05	1,16	99,63	17,02
X-34	16,94	0,06	1,30	1,81	0,91	0,05	1,36	38,35	0,09	0,13	0,05	< 0,05	22,72	99,65	38,60
X-36	26,72	0,28	7,05	3,42	0,70	0,07	15,60	17,10	0,27	0,81	0,03	0,11	20,17	99,95	27,79
X-49	49,41	0,79	11,95	5,99	1,63	0,12	6,64	8,78	1,28	1,54	0,23	< 0,05	4,67	99,85	11,49
X-74	24,02	0,04	0,74	2,37	0,91	0,05	1,24	37,31	0,11	0,11	0,10	0,47	13,81	99,45	31,98
X-37	9,32	0,07	1,07	0,64	0,32	0,02	1,48	37,41	0,13	0,22	0,05	0,09	28,80	99,70	48,88

рениальную сканирующую калориметрию. По результатам термографии авторы установили, что в отличие от магнезита, для которого регистрируется один эндотермический эффект, соответствующий диссоциации карбоната с образованием периклаза, для гидромагнетита выявляется сложная комбинация эффектов. Первый эндотермический эффект (30–215 °С) соответствует удалению слабосвязанной воды. Следует отметить достаточно низкую температуру начала ее удаления и собственно сам интервал дегидратации, что может свидетельствовать об избыточном содержании слабосвязанной воды, способной легко удаляться из системы. Второй эндотермический эффект с максимумом при 309 °С соответствует удалению структурной воды. Диссоциация собственно магнезитовой составляющей образца идет в 2 этапа и регистрируется в виде эндотермических эффектов с максимумами при 438 и 523 °С. Дополнительный экзотермический эффект и двухступенчатость диссоциации можно объяснить дополнительным образованием MgCO₃ в результате взаимодействия вновь образующихся продуктов в системе.

Таким образом, термообработка природного чистого магнезита может дать оксид магния до 47,6 %, а гидромагнетит 53,2 %, поскольку последний в своем молекулярном составе содержит значительное количество слабосвязанной и структурной воды. Гранулометрические исследования гидромагнетитовых мергелей определили доминирующее присутствие алевро-глинистой фракции (до 80–99 %), которая представлена на 60–70 % высокомагнезиальными карбонатами. Это напрямую влияет на выбор способа обогащения рудного материала.

Исследования показали перспективность использования гидромагнетит-серпентинитовой рудной массы в производстве периклазофорстеритовых и других огнеупоров, а также возможность рентабельной добычи открытым способом в районе с развитой инфраструктурой. Халиловская площадь с выявленными гидромагнетитовыми залежами, находящаяся в сравнительной близости от основных производителей и крупных потребителей огнеупоров, представляет несомненный практический интерес.

Библиографический список

1. **Шевелёв, А. И.** Геологическое строение и локализация кайнозойских магнезитов / А. И. Шевелёв, Т. А. Щербакова // Высокомагнезиальное минеральное сырье. — М.: Наука, 1991. — С. 153–157.
2. **Щербакова, Т. А.** Условия и закономерности магнезитоаккумуляции в терригенно-карбонатных кайнозойских комплексах: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. — Казань, 2007.
3. **Щербакова, Т. А.** Перспективы выявления месторождений кайнозойских магнезитов в России / Т. А. Щербакова, А. И. Шевелёв // Разведка и охрана недр. — 2010. — № 3. — С. 22–25.
4. **Заявка 2014138908 Российская Федерация, МПК G 01 V 9/00.** Способ прогноза и поисков хемокластогенных магнезитов в кайнозойских депрессионных структурах / Щербакова Т. А., Шевелёв А. И. (РФ); заявитель ФГУП ЦНИИГеолнеруд; заявл. 25.09.14. — 8 с.
5. **Schmid H.** Turkeys Salda Lake. A genetic model for Australias newly discovered magnesite deposits / H. Schmid // Industrial Minerals. — 1987. — № 239. ■

Получено 25.02.15

© Т. А. Щербакова, А. И. Шевелёв,
П. П. Сенаторов,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Мир Стекла
Производство. Архитектура. Декор

Уважаемые друзья, коллеги!
Приглашаем вас принять участие в летней сессии
международного форума



«СТЕКЛО И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-XXI»
в рамках выставки
«МИР СТЕКЛА-2015»

Ключевая тема мероприятия:
«Инновационная модель развития стекольной промышленности
в современных экономических условиях».

*Цель форума — анализ современного состояния
и развития стекольной отрасли.*



Организатор:
Национальный объединенный совет предприятий
стекольной промышленности «Стеклосоюз».

Дата проведения: **9–10 июня 2015 г.**

Место проведения: ЦВК «Экспоцентр», павильон № 2, конференц-зал

Адрес: Россия, Москва, Краснопресненская набережная, 14

Подробности на сайте www.steklosouz.ru

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

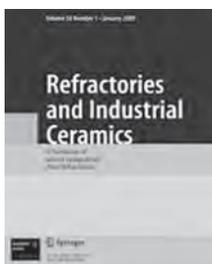
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция



ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

УДК 666.76.001.8 «313»

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ*¹

Стратегия развития металлургии России на ближайшие 5–15 лет включает подраздел, посвященный огнеупорным материалам, что подчеркивает значимость темы. В документе указаны направления и перспективы развития производства формованных и неформованных огнеупоров для черной металлургии в России. Приведена информация о материалах и технологических приемах, определяющих качество оксидоуглеродистых материалов, используемых в конвертерах, ДСП и сталеразливочных ковшах. Экономика применения футеровки должна оцениваться совокупностью соответствующих факторов как совокупная стоимость владения футеровкой.

Ключевые слова: стратегия развития металлургии России, оксидоуглеродистые огнеупоры, неформованные огнеупорные материалы, совокупная стоимость владения огнеупорами, экологические проблемы, экономика применения огнеупорных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные материалы, схемы футеровки тепловых агрегатов, технология выполнения футеровки, технологии ухода за футеровкой в процессе эксплуатации тепловых агрегатов эволюционируют параллельно с развитием технологии в металлургическом производстве. Интенсификация процессов выплавки, внепечной обработки и разливки стали одновременно с повышением требований к качеству металла сформировали многосторонние требования к надежности футеровки. Растут требования к минимизации удельных затрат на огнеупоры на тонну стали, обеспечению надлежащего качества производимого металла. Эти и другие требования могут вступать в противоречие, и арбитражный анализ остается за совокупной стоимостью владения огнеупорной футеровкой.

«Стратегия развития металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 г.». Документ в форме Приказа Минпромторга России № 839 утвержден 5 мая 2014 г. (далее — Стратегия). Первая часть документа касается черной металлургии страны. С учетом долгосрочного прогноза, в соответ-

*¹ По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

ствии с ОКВЭД, в документе имеется подраздел, касающийся настоящего и будущего огнеупорной промышленности, 70–75 % продукции которой потребляется, как известно, именно предприятиями черной металлургии и еще 5–7 % — предприятиями цветной металлургии.

Стратегия предусматривает, что производство стали на предприятиях черной металлургии в электропечах составит в 2015 г. 32 %, в 2010 г. 37,7 %, в 2030 г. 42,1 % и в конвертерах 65,5, 61,3 и 57,9 % соответственно. Мартеновское производство на предприятиях черной металлургии практически ликвидируется к 2020 г. Доля непрерывной разливки стали составит в 2015 г. 85–90 %, в 2020 г. 97–99 % и далее не менее 99 %. Анализируя обеспечение реализации Стратегии, отмечают, что в черной металлургии в 2013 г. израсходовано 2529 тыс. т огнеупорных изделий и 1035 тыс. т неформованных материалов*².

Доля импорта в видимом потреблении превышает по изделиям 18,3 % и по неформованным материалам 12,3 % (Стратегия). Однако если анализировать значимость импортных поставок, то на углеродсодержащие изделия для футеровки агрегатов сталеплавильного производства приходится 167 тыс. т импортных огнеупоров, а это до 60 % потребляемых огнеупоров такого качества. Основная доля таких огнеупоров поставляется из Китая. Следует отметить, что китайские оксидоуглеродистые огнеупо-

*² Приведенная в Стратегии информация о расходе огнеупоров в черной металлургии России, по нашей оценке, существенно превышает фактический расход огнеупоров в отрасли (Примеч. автора).

✉
Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com

Таблица 1. Удельный расход огнеупоров, кг/т стали

Территория	1950 г.	1980 г.	2000 г.	2008 г.	2014 г.
Япония	50	15	11	8	7
Европа (Западная)	60	17	12	10	9
США	50	20	12	11	10
Китай	Нет данных	55	30	23	20
Мир	60	30	18	16	15

ры занимают значительное место в поставках на металлургические предприятия ведущих производителей металла Японии, США, Евросоюза, т. е. Россия в «тренде», что не радует. Почти 100 % углеродсодержащих плит для шибберных затворов и стаканов-дозаторов из диоксида циркония, фурм для конвертеров и ДСП приобретается российскими металлургами по импорту, так же как и существенная доля функциональных углеродсодержащих огнеупоров, донных фурм для сталеразливочных ковшей, изделий для футеровки RH-вакууматоров, корундошинельных, корундопериклазовых и муллитокорундовых огнеупорных бетонов различного назначения, желобных и леточных масс и т. д. То есть речь идет об импорте наиболее ответственных огнеупоров, определяющих работоспособность тепловых металлургических агрегатов.

В Стратегии сформулирована задача максимальной замены импорта по следующим направлениям:

- увеличение производства оксидоуглеродистых огнеупоров должно быть реализовано с использованием расширяемой сырьевой базы.

Расширяет добычу магнезита Группа Магнезит, она же увеличивает производство высокоплотного спеченного и плавленного периклаза с содержанием MgO более 97 %. Есть потенциал и у ряда предприятий в Волгоградской области, организующих производство оксида магния на базе месторождения бишофитов;

- расширение производства изделий на основе плавленного периклазохромита для агрегатов внепечной обработки стали (Группа Магнезит);

- создание производства стаканов-дозаторов с использованием российского бадделеитового концентрата;

- расширение производства современных неформованных огнеупоров, изделий из них и теплоизоляционных материалов (Динур, БКО, Группа Магнезит, Кералит, Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Огнеупоры» (г. Магнитогорск), Сухоложский огнеупорный завод и ряд других предприятий);

- расширение производства функциональных огнеупоров (Динур и БКО).

Впервые в прогнозных документах появился список перспективных научно-исследовательских работ, в том числе для огнеупорной отрасли, в перечисленных выше направлениях. Следует отметить, что для реализации других программ, упомянутых в Стратегии (например, по линии «Чистая сталь»), по созданию новых тепловых агрегатов, новых технологий производства и обработки металла вопрос выбора огнеупоров однозначно важен и опосредованно присутствует в составе соответствующих перечисленных отраслевых НИР. Однако инвестиции государства для реализации и внедренческих работ, и НИР предусмотрены исключительно со стороны предприятий.

Экономика применения огнеупоров. Помимо вопросов качества и доступности важен вопрос экономики применения тех или иных огнеупорных материалов. Выбор огнеупорных материалов определяется требованиями к производительности металлургического агрегата и к качеству производимого металла. До сих пор уровень применения огнеупорных материалов в производстве стали оценивается удельным расходом огнеупоров на тонну стали (табл. 1) [1].

Что касается российской металлургии, то удельный расход огнеупоров менее 8 кг/т стали уже достигнут сегодня на ряде электросталеплавильных производств, работающих по следующей схеме: выплавка стали в ДСП, обработка металла в агрегате ковш-печь, разливка на сортовой МНЛЗ (стойкость футеровки стен ДСП на ряде предприятий превышает 1500 плавов, сталеразливочных ковшей достигла 80–120 плавов и даже более 150 плавов в Новоросметалле, промежуточных ковшей МНЛЗ 50–80 плавов, а в НЛМК-Калуга и ЧМК на отдельных кампаниях достигла 100 плавов). В конвертерном и электросталеплавильном производстве, тем более с эксплуатацией RH-вакууматоров, блюмовых и слябовых МНЛЗ (вместимость промежуточного ковша до 65 т и более, стойкость комплекта огнеупоров 6–10 плавов), удельный расход огнеупоров несколько выше. Когда удельное потребление огнеупорных матери-

Таблица 2. Удельный расход огнеупоров по агрегатам в сталеплавильном производстве в Европе

Агрегат	Средний расход, кг/т стали	Доля огнеупоров (примерно), %	
		формованных	неформованных
Кислородный конвертер	1,1	75	25
ДСП	5,0	25	75
Сталеразливочный ковш	3,8	90	10
Непрерывная разливка стали (включая промежуточный ковш)	1,7	10	90

алов было значительным, их рассматривали как еще одну сырьевую составляющую металлургического процесса (железная руда, кокс и огнеупорные материалы). В настоящее время огнеупорные материалы — футеровка — часть конструкции производственного агрегата. Думается, огнеупоры заслуживают соответствующего отношения, в том числе и особого отношения к экономике применения огнеупорных материалов. Для этого необходима определенная ломка стереотипов.

Более актуальным и информативным будет сравнение такого показателя, как оценка совокупной стоимости владения огнеупорами (футеровки) [2]. Совокупная стоимость владения (ТСО — Total Cost of Ownership) для комплексной оценки применения тех или иных составляющих (комплектующих) оборудования используется в ряде отраслей и обычно определяется как сумма прямых, эксплуатационных и косвенных затрат, которые несет владелец, — в данном случае футеровки как комплектующей агрегата за период ее жизненного цикла с учетом потерь производства в этот период. Одновременно учитываются стоимость получаемых владельцем выгод от использования футеровки, рост производительности агрегата, рост производительности труда эксплуатирующих агрегат работников и т. д. Однако такая информация, касающаяся огнеупорных материалов, носит конфиденциальный характер и не транслируется, но внутри предприятий и предприятий одной группы анализ с этих позиций должен быть эффективной практикой. Радикально сломать стереотип — передать все операции по применению огнеупорных материалов в аутсорсинг [3, 4].

Средний удельный расход огнеупорных материалов по основным агрегатам в производстве стали, а также соотношение используемых изделий и неформованных материалов на сталеплавильных переделах в Европе (2005 г.) представлен в табл. 2 [5]. Следует отметить, что эти данные соответствуют конкретно реализованной технологической схеме

в Европе, где, как известно, практически не используются высокомагнезиальные флюсы в металлургических агрегатах и превалирует разливка стали со стойкостью промежуточных ковшей до 10 плавов; доля сортовых МНЛЗ незначительна. В США, например, расход огнеупоров по агрегатам иной. В США, как в Китае и Японии, конвертеры эксплуатируются с использованием флюсов корректировки состава шлака для замедления растворения футеровки в шлаке, а также для его раздува по завершении выпуска металла. Это позволяет достигать при необходимости стойкости конвертеров до 10–15 тыс. плавов.

Оксидауглеродистые термообработанные изделия. Как известно (см. табл. 2), формованные огнеупорные материалы, используемые в футеровке агрегатов сталеплавильного производства: конвертерах, ДСП, сталеразливочных ковшах, включая донные фурмы для тех же конвертеров и ДСП, огнеупоры для леток конвертеров и эркеров ДСП — оксидауглеродистого состава. Причина повышенной стойкости этих огнеупоров в сравнении с огнеупорами на основе оксидов — в присутствии углерода, который не смачивается шлаками и препятствует их проникновению в структуру огнеупора [6–8]. Оценочно, потребность металлургии СНГ (Россия, Белоруссия, Казахстан, Узбекистан) в оксидауглеродистых изделиях для футеровки упомянутых агрегатов не менее 250 тыс. т изделий в год. Соответственно, удельный расход углеродсодержащих изделий в настоящее время 2–4 кг/т стали, что близко к удельному расходу аналогичных огнеупоров в государствах с развитой металлургией.

Затраты на углеродсодержащую футеровку агрегатов сталеплавильного производства составляют 65–75 % затрат на огнеупоры сталеплавильного производства. Ниже приведена классификация оксидауглеродистых термообработанных огнеупоров, которая включает периклазоуглеродистые, периклазоалюмоуглеродистые и алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры; к этому же подклассу углероди-

стых огнеупоров относятся и алюмокарбид-кремнийуглеродистые огнеупоры, широко используемые в чугуновозных ковшах «торпедо» и чугунозаливочных ковшах:

Основа сырьевая

Периклаз плавленный и спеченный, корунд белый и коричневый, табулярный глинозем, обожженный боксит, графит и карбид кремния, антиоксиданты, углеродистое связующее и т. д.

Основные виды

- Периклазоуглеродистые (ПУ): $MgO + C$
- Периклазоалюмоуглеродистые (ПАУ): $50-90\% MgO + 10-50\% Al_2O_3 + C$
- Алюмопериклазоуглеродистые (АПУ): $50-90\% Al_2O_3 + 5-50\% MgO + C$
- Алюмокарбидкремний-углеродистые: $Al_2O_3 + SiC + C$

Из вышеупомянутых сырьевых материалов для России актуальны поставки из-за рубежа практически всех материалов, несмотря на то что за последнее время повышается производство периклаза высокого качества в Группе Магнезит, некоторое количество корунда производят Бокситогорский глинозем и Динур, а также огнеупорное предприятие на территории члена Таможенного союза — Казахстана — завод «Казогнеупор». Графит в известных количествах производит Уралграфит (г. Кыштым), карбид кремния — Волжский абразивный завод, фенолоформальдегидное связующее (ФФС) — Уралхимпласт (г. Нижний Тагил) и Метадиева (г. Орехово-Зуево).

К сожалению, для производства современных огнеупорных бетонов на территории России ситуация с высококачественным сырьем ненамного лучше: пока не производятся надлежащего качества высокоглиноземистый цемент, реактивный глинозем, микросилика, высокоглиноземистый наполнитель, хотя может производиться высокоглиноземистый шамот, аналог боксита и андалузита, и т. д. Производство табулярного глинозема в 2013 г. освоил Кералит.

Несмотря на то, что цены в 2014 г. на вышеперечисленные сырьевые материалы (в долларах и евро) на мировом рынке существенно не выросли, цена на современные огнеупорные материалы с использованием импортных сырьевых материалов отечественного производства на российском рынке вырастет в 2015 г. вслед за изменением курса рубля. Это не только вопрос широкого применения импортных сырьевых материалов в производстве именно высококачественных огнеупорных материалов. Оборудование огнеупорных предприятий, где производится огнеупорная, в первую очередь формованная, современная продукция, в основном импортное, которое требует и

ухода, и ремонта с применением импортных материалов и комплектующих, что также не будет способствовать снижению цен на отечественные огнеупорные материалы. Рост цен на услуги отечественных монополистов: газ, электроэнергию для достаточно энергоемкой огнеупорной продукции, а также увеличение затрат на железнодорожные перевозки также не способствуют снижению цен с учетом многоотнажности огнеупорного производства и необходимости перемещения сырьевых материалов и готовой продукции на значительные расстояния.

Оксидоуглеродистые огнеупоры в футеровке тепловых агрегатов сталеплавильного производства, а также углеродсодержащие функциональные изделия (погружаемые и сталеразливочные стаканы, стопоры-моноблоки, трубы для защиты струи металла), огнеупоры, используемые в футеровке чугуновозных ковшей типа «торпедо», в чугунозаливочных ковшах и т. д. [5, 9, 10], самым органичным образом связаны с развитием металлургической технологии. Так, периклазоуглеродистые материалы для футеровки конвертеров массово используются в Европе, Японии и США с середины 80-х годов прошлого века; тогда же технология изготовления этих материалов была освоена на комбинате «Магнезит» (сегодня входит в Группу Магнезит), что позволило существенно, в разы, увеличить стойкость футеровки кислородных конвертеров. Рассматривая жизненный цикл оксидоуглеродистых огнеупорных материалов в целом, можно говорить сегодня об этапе «зрелости, насыщении рынка», этапе, который сопровождается конкурентной борьбой и интенсификацией процессов совершенствования в ожидании качественного скачка в технологии.

Совершенствование углеродсодержащих огнеупоров, в первую очередь термообработанных (при 250–320 °С в зависимости от используемого связующего) оксидоуглеродистых огнеупоров, продолжается. Оксидоуглеродистые материалы — это композитные материалы на основе оксидных и бескислородных компонентов (рис. 1), технология их изготовления является сложным комплексным высокотехнологичным процессом. Особенность этих огнеупоров в том, что реальные свойства изделий, отвечающие за результаты эксплуатации, формируются не только при изготовлении, но и в процессе разогрева футеровки перед использованием и в процессе эксплуатации. Качество оксидоуглеродистых изделий оценивается не только и не столько открытой пористостью, химическим составом и пределом прочности при

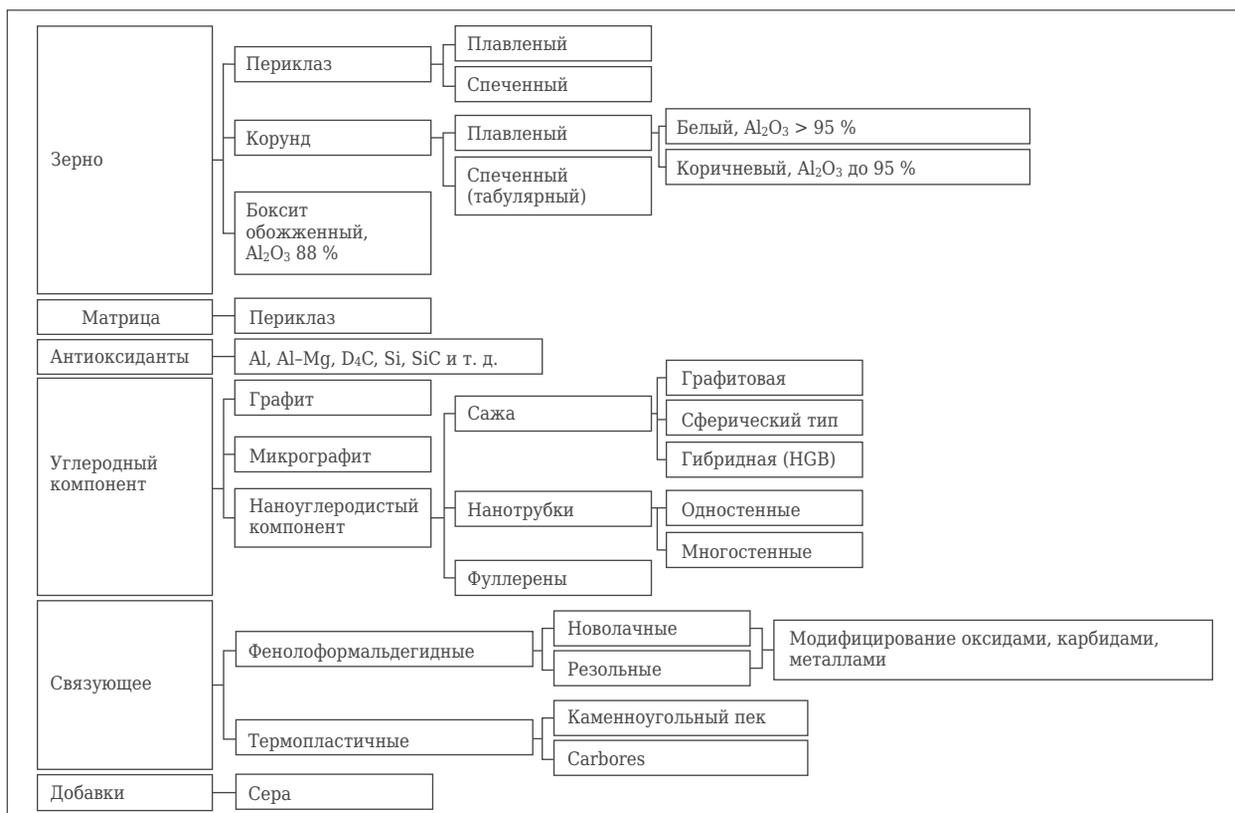


Рис. 1. Схема изготовления оксидоуглеродистых термообработанных огнеупоров

сжатии на холоду, определяемым на изделиях в состоянии поставки, но в первую очередь свойствами изделий после коксования (после термообработки в восстановительной атмосфере при 1000 °С), пределом прочности при изгибе при 1400 °С, стойкостью к окислению, шлакоустойчивостью, ТКЛР, значением модуля Юнга, изменением линейных размеров и т. д. Распределение компонентов и фаз, их взаимодействие между собой в изделии в процессе контакта со сталью и шлаком, характер поровой структуры играют важнейшую роль при оценке качества огнеупоров, и не только оксидоуглеродистых. Речь идет о необходимости комплексного подхода с использованием более информативных показателей для оценки служебных свойств оксидоуглеродистых материалов, чем обычно приводимых в технической документации, проспектах на те или иные огнеупорные материалы. Сочетанием различных компонентов и элементов технологии создается огнеупорный углеродсодержащий материал, эффективный для конкретных условий применения, для размещения именно в этой конкретной зоне футеровки.

Износ углеродсодержащих огнеупоров в процессе эксплуатации достаточно хорошо описан:

– окисление углерода огнеупора при взаимодействии с кислородом атмосферы при разогреве футеровки, в межплавочный период, при контакте с кислородом, растворенным в стали, и окислителем в составе шлака: FeO, MnO. В результате этого увеличиваются открытая пористость и размер пор;

– шлак проникает в поры, взаимодействует с матрицей огнеупора, корродирует периферию кристаллов наполнителя (периклаза, корунда), что приводит к ослаблению или исчезновению межкристаллитных и межзеренных связей;

– кристаллы и зерна наполнителя вымываются из футеровки в шлак. Кристаллы периклаза практически не корродированы, однако они окружены легкоплавкими компонентами, проникшими по порам (рис. 2). Первая фаза процесса вымывания периклазового кристалла из огнеупора по мере окисления углерода и проникновения шлака в огнеупор — размещение по периферии кристаллов легкоплавких фаз, преимущественно монтчеллита $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 1498 \text{ }^\circ\text{C}$), мервинита $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 1570 \text{ }^\circ\text{C}$) и др.;

– следующий шаг — отрыв кристалла (зерна) и переход его в шлак. Важны изначальные качество и распределение силикатов в расплавленном и спеченном периклазе. Присутствие таких высокотемпературных силикатов, как

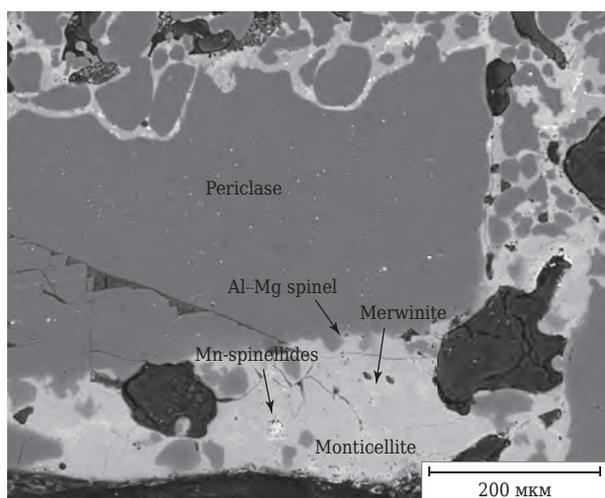


Рис. 2. Микроструктура рабочей зоны периклазоуглеродистого огнеупора; кристалл периклаза окружен легкоплавкой компонентой к моменту отрыва от массы огнеупора

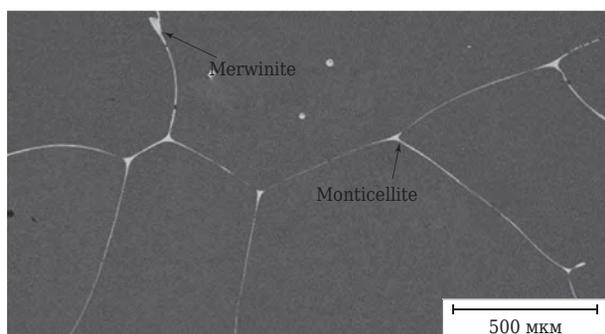


Рис. 3. Микрофотография плавленного периклаза марки DTMF 98 с толщиной прослоек между кристаллами 8–15 мкм

двух- и трехкальциевый силикат, традиционно приветствуется (указывает на соотношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$), в то же время при качестве периклаза с более 97 % MgO, по нашему мнению, роль этого показателя не столь существенна. При толщине силикатных прослоек между кристаллами 8–15 мкм (плавленный периклаз с 98 % MgO, рис. 3) трудно ожидать преимущественного разрушения структуры именно по этим прослойкам силикатов. Представляется более вероятным взаимодействие расплава шлака, проникшего в структуру по порам огнеупора и порам, возникшим на месте окислившейся углеродистой компоненты, с компонентами матричной составляющей.

Разрушение футеровки может происходить и по другому механизму. В качестве первого этапа добавляется образование трещин, реже раскрытие швов. Это имеет место чаще при эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей, работающей в условиях мощной знакопеременной термической нагрузки, с увеличе-

нием доли вакуумируемого металла. Механизм термомеханический: начинается формирование трещин именно в рабочей зоне огнеупоров футеровки.

Рабочая зона огнеупоров при заполнении ковша металлом получает и более высокую температуру, чем их периферия; имеет место термическое расширение изделий, трещины расширяются неравномерно и футеровка подвергается сжатию в круговом направлении, причем рабочий слой «сжимается» более энергично. В этой же зоне футеровка испытывает и более интенсивное падение температуры по мере опорожнения сталеразливочного ковша, и далее цикл повторяется. Сильный термоудар после глубокого охлаждения ускоряет процесс. Шлак проникает в огнеупор вдоль трещин, образующихся в его рабочей зоне. Процесс развивается с каждым циклом наполнения ковша металлом и охлаждения футеровки во время и после разливки. Обычно появление трещин сразу незаметно, но хорошо видно после разливки 10–30 плавов. Естественно, описанный выше процесс химико-термического износа с увеличением окисляемой поверхности ускоряется, и трещины становятся заметными. Значения ТКЛР можно в известной мере управлять, но нужно учитывать, что одновременно могут изменяться и другие свойства. Не исключено и скалывание инфильтрованной зоны при термоударе, так как линейное расширение рабочей зоны огнеупора отличается от линейного расширения прилегающей к ней наименее измененной зоны.

Известен комплекс мероприятий, предотвращающих трещинообразование в периклазоуглеродистой футеровке: необходимо использовать теплоизоляцию, которая не теряет строительную прочность и не сжимается под действием температуры и ферростатического давления металла; буферный слой не должен давать усадку и смещаться при эксплуатации сталеразливочного ковша (разогрев, кантовка шлака, установка ковша на горизонтальный стэнд). Углеродсодержащие огнеупоры рабочего слоя футеровки должны реагировать на термонагружение. Проблему можно решить, используя алюмопериклазовые огнеупоры, которые в процессе эксплуатации претерпевают необратимый рост вследствие вторичного шпинелеобразования, протекающего с увеличением объема. Другой путь — формирование структуры оксидоуглеродистого материала, которая способна к релаксации (постепенному снижению напряжений со временем за счет пластической деформации материала) в службе. Этот вариант эффективен в сочетании с жестким со-

блюдением температурного режима эксплуатации сталеразливочного ковша [11].

Растворение углеродсодержащих изделий в шлаке в любом случае проходит стадии проникновения шлака в матрицу, в межзеренное пространство и эрозии, вызванной движением шлака в агрегате. При низком содержании MgO в шлаке коррозия огнеупора описывается в том числе и через растворение зерен MgO в шлаке, однако если концентрация MgO в шлаке растет, вязкость снижается, проникновение шлака в огнеупор менее интенсивное, процесс растворения замедлен [12, 13]. На процесс влияют температура, химический состав шлака, окисленность разливаемого металла и шлака, его вязкость. Регулирование состава шлака, находящегося в контакте с рабочим слоем футеровки, считается эффективным мероприятием для продления службы огнеупоров.

Для замедления процесса окисления углерода в огнеупор вводятся антиоксиданты. Это алюминий, сплав алюминия с магнием, кристаллический кремний, карбиды кремния, бора, циркония и др. Механизм противодействия процессу окисления тех или иных антиоксидантов различается, но объединяет их свойство уплотнения пор при 1000–1200 °С за счет образования новых фаз, в том числе газообразных. Уменьшается площадь поверхности взаимодействия окислителя с углеродом огнеупора. Исходя из этого механизма и развивается совершенствование технологии изготовления и применения этих огнеупоров:

- замедление процесса окисления углеродсодержащего компонента (качество графита, использование антиоксиданта(ов), работающего(их) по различному механизму, качество углеродистого связующего);
- совершенствование поровой структуры огнеупорного материала;
- использование огнеупорного наполнителя необходимого качества (химический состав, крупность кристаллов, кажущаяся плотность и т. д.).

Радикальное направление совершенствования углеродсодержащих огнеупоров, развиваемое в настоящее время на протяжении уже многих лет в Японии, Китае и Европе, — использование нанокремнистого компонента. Апробируются разные варианты сажи, нанотрубок, фуллеренов и т. д. На международном конгрессе по огнеупорам UNITECR 2013 [14] именно по этому направлению были представлены 11 докладов исследователями различных стран.

Разработана технология производства периклазоуглеродистых изделий с содержанием

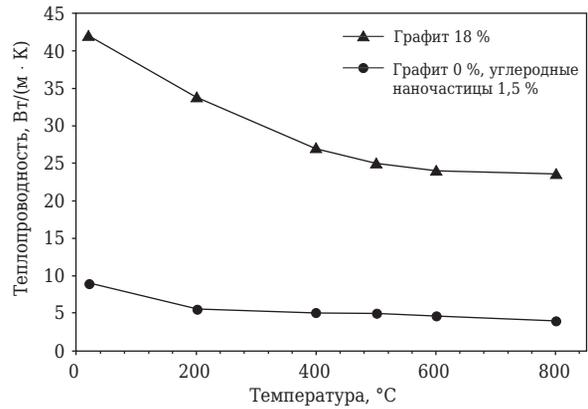


Рис. 4. Теплопроводность периклазоуглеродистого образца в зависимости от качества и количества углеродистой составляющей

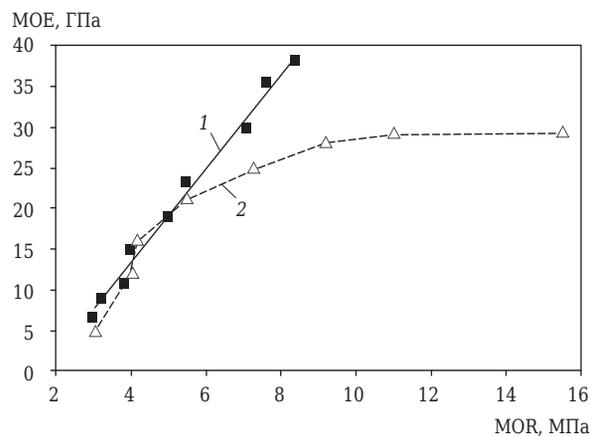


Рис. 5. Соотношение MOE и MOR в периклазоуглеродистых образцах: 1 — огнеупор с обычным чешуйчатым графитом; 2 — огнеупор, изготовленный с использованием нанокремнистого компонента

углерода менее 3%. Углерод в наноформе распределяется по объему, создавая наноструктурированную матрицу, в отличие от классических оксидоуглеродистых огнеупоров, которым присуще распределение графита и коксового остатка в первую очередь по периферии зерен, и графит, собственно говоря, играет роль зерна. Предполагается, что преимущество этих огнеупоров проявляется в том числе в футеровке агрегатов выплавки и транспортирования металла в производстве низко- и ультранизкоуглеродистого металла, где важно предотвратить переход углерода из футеровки в металл. Разработчиками отмечено, что теплопроводность изделий с 1,5% углеродных наночастиц существенно ниже, чем при наличии в огнеупоре 18% графита (рис. 4) [15], при сохранении таких показателей, как термостойкость и коррозионная устойчивость. Оказалось, что добавка нанокремнистого компонента формирует структуру, в которой сочетаются высокий предел прочности при из-

Таблица 3. Результаты исследования воздуха рабочей зоны при разогреве сталеразливочных ковшей (концентрация, мг/м³)

Вещество	ПДВ	Результаты измерений	
		предприятие № 1	предприятие № 2
Фенол	0,041	0,021 ± 0,005	0,029 ± 0,006
Формальдегид	0,004	0,003 ± 0,000	0,003 ± 0,000
Азота диоксид	0,281	0,143 ± 0,036	–
Азота оксид	0,045	0,023	–
Серы диоксид	0,001	0,001	–
Углерода оксид	0,0975	0,564 ± 0,085	–

Таблица 4. Результаты анализа газовой среды при термообработке до 1000 °С образцов углеродсодержащих огнеупоров разных изготовителей (№ 1–5)

Показатели	№ 1, Группа Магнезит (г. Сатка)	№ 2, Группа Магнезит («Slovmag», Словакия)	№ 3	№ 4	№ 5
Количество выделившегося вещества в интервале 20–1000 °С:					
фенола, мг	343,71	54,66	2188,09	1197,44	6155,04
формальдегида, мг	50,84	11,61	92,77	31,98	62,51
бенз(а)пирена, нг	38,56	190,42	95,24	17,07	66,48
Концентрация:					
фенола, мг/м ³	2,464	1,030	40,800	23,085	118,75
формальдегида, мг/м ³	0,939	0,218	1,730	0,617	1,206
бенз(а)пирена, мкг/м ³	0,828	4,040	1,955	0,360	1,413

гибе при высокой температуре (MOR) и более низкий модуль Юнга (MOE), т. е. термостойкость не снижается (рис. 5) [16], в то время как для огнеупорных материалов характерно, что при увеличении MOR (например, при 1400 °С) линейно растет MOE и имеет место снижение термостойкости.

В России, как и в иных государствах, развивается производство наноуглеродистых материалов; этот продукт стал доступным. Производство этих материалов организовано в Уральском регионе и в Новосибирской обл. Однако технология изготовления изделий с использованием материала с низкой плотностью и высокой удельной поверхностью, склонного к образованию агломератов при производстве, хранении и транспортировании, представляет достаточно сложную задачу. Поэтому технология изготовления углеродсодержащих изделий с подачей наноуглеродистой составляющей непосредственно в смеситель в действующем производстве представляется неэффективной; требуются дополнительные специальные технологические операции для реализации преимуществ от внесения наноуглеродистой компоненты.

Выбор применения того или иного углеродистого связующего: термопластичного

Carbores, или терморективного — феноло-формальдегидных и фурановых смол, или комплексного [17], определяется особенностями поведения связки, в том числе окисляемостью скоксованного остатка связующего и его структурой после завершения процесса коксования, а также технологическими и экологическими особенностями возможностей применения связующего в производстве огнеупоров.

Решение экологических проблем. Для потребителя все более важен вопрос качества и количества выделений летучих в процессе сушки и эксплуатации огнеупорной футеровки (изделий). Совместно с рядом металлургических предприятий Группа Магнезит провела работу по апробации влияния технологий производства периклазоуглеродистых изделий с использованием нового ФФС и Carbores по «горячей технологии» на качество воздуха в рабочей зоне ковшевого отделения вблизи стенов сушки и разогрева сталеразливочных ковшей. Замеры выделений вредных веществ (табл. 3) выполнены специалистами специализированных лабораторий согласно ГОСТ 17.2.4.06 и ГОСТ 17.2.4.07. Подтверждено отсутствие превышения ПДВ по фенолу, формальдегиду и оксидам азота и серы для новой технологии с использованием нового ФФС.

Параллельно проведены исследования газовой среды при термообработке образцов, вырезанных из углеродсодержащих огнеупоров различных производителей, в аттестованной лаборатории ЮУрГУ (табл. 4). Получены данные, подтверждающие результат, приведенный в табл. 3 (образец № 1), экологическую безопасность применения изделий на связке Carbores (образец № 2) и возможные проблемы при применении импортных периклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров (образцы № 3–5).

Производство Carbores-связанных огнеупоров организовано Группой Магнезит на словацком предприятии «Slovmag a.s.». Технология включает горячее перемешивание компонентов и формование горячей массы с последующей термообработкой в специализированной туннельной печи, оборудованной системой дожигания газов, выделяющихся при этом. Испытания ковшевых изделий производства «Slovmag», в том числе и в России, подтвердили высокую стойкость производимой продукции.

Неформованные огнеупоры. Другим основным направлением, интенсивно развивающимся в области производства и применения огнеупорной продукции, являются неформованные огнеупоры и изделия из них [1, 5, 10]. Доля использования этих материалов в черной металлургии России растет, но сегодня далека от доли, присущей металлургии ряда других государств. Например, в США, Западной Европе доля неформованных материалов в потреблении огнеупорных материалов превысила 50 %, в Японии в 2012 г. достигла 68 %.

Появляются все новые разработки, позволяющие эффективно использовать неформованные огнеупорные материалы в различных тепловых агрегатах. Это относится и к прогрессу в технологии изготовления неформованных огнеупорных материалов и к совершенствованию технологии выполнения футеровочных работ: саморастекания, торкретирования, шоткретирования и т. д. В первую очередь это касается низко-, ультранизко- и бесцементных огнеупорных неформованных материалов. Что касается последних, то название соответствует действующей классификации, т. е. содержание СаО равно нулю, однако это не говорит об отсутствии связующего как такового. Его роль успешно играют золь-гель компоненты [18–20]. Это одно из направлений производства огнеупорных бетонов с использованием коллоидного SiO₂, иных связей, содержащих коллоидные растворы. Об этих материалах справедливо говорят как о наносвязке.

Разнообразие используемых сырьевых материалов, связующих, технологических при-

емов позволяет уже сегодня производить широкий ассортимент продукции (БКО, Динур, Группа Магнезит, Кералит, Богдановичское ОАО «Огнеупоры»). Естественно, на российском рынке присутствуют неформованные огнеупорные материалы таких фирм, как EKW (Германия), «Calderis» (Германия), «Seven Refractories» (Германия), «Intocast» (Германия), RHI (Австрия), SMZ (Словакия), а также продукция китайских предприятий и т. д. Сегодня можно говорить о некоей стандартизации технологии производства качественных неформованных огнеупоров (сухих смесей для изготовления огнеупорных бетонов) за счет применения определенного набора сырьевых материалов и технологических приемов, однако и здесь конкурентоспособность определяется степенью креативных решений. На рынке постоянно появляются новые продукты, использование которых, по мнению разработчиков, создает те или иные преимущества. Стоит упомянуть новую линейку материалов группы SioxX фирмы «Elkem» [21] на основе Mikrosilika, новый «синтетический цемент» SLA 72 фирмы «Kerneos», в составе которого 70 % алюмомагнезиальной шпинели размерностью менее 3 мкм и 30 % алюминатов кальция [22]. Введение 0,1 % нанопорошка позволяет существенно повысить прочностные характеристики бетонов; более того, разрушение образца происходит по зернам заполнителя, т. е. прочностные характеристики матрицы превышают прочность наполнителя [23]. Разработчики технологии, специалисты, организующие новое производство, имеют широкий выбор сырьевых материалов и, соответственно, возможностей регулирования свойств огнеупорных бетонов, торкрет-масс и других неформованных материалов.

И если в производстве торкрет-масс для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ массы Группы Магнезит уверенно занимают значительную долю рынка, то в массах для горячего торкретирования конвертеров, ДСП и сталеразливочных ковшей интенсивные работы по импортозамещению находятся в стадии реализации. Достигнуты первые успехи: в конвертерах стойкость торкрет-покрытия составляет 10–20 плавок, имеются отдельные положительные результаты и на других агрегатах, в первую очередь в сталеразливочных ковшах. Усилиями Динура и Кералита значительный прогресс достигнут в создании российских карбидкремнийсодержащих наливных и набивных масс для футеровки желобов в доменном производстве. Кералит успешно производит составные желоба для доменных

печей, поставляя их, в частности, в Тулачермет. Совместными усилиями Алитер-Акси и Группы Магнезит создается производство корундошпинельного бетона высокого качества, пригодного для футеровки дна и стен сталеразливочных ковшей. Следует отметить, что использование огнеупорного бетона в футеровке дна сталеразливочных ковшей получает все большее распространение на предприятиях черной металлургии. На сегодня эта технология используется на Северстали, НЛМК, Серовском металлургическом заводе, НЛМК-Калуга, проходит апробацию на Северском трубном заводе и на ряде других металлургических предприятий. Первые испытания в промышленных условиях отечественного бетона марки Dalcast AP903 ($> 91\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $6,5\text{--}7,5\% \text{ MgO}$, $< 1,5\% \text{ CaO}$) для дна сталеразливочных ковшей показали стойкость на уровне стойкости импортных бетонов. Ряд отечественных предприятий начали поставки на российские металлургические предприятия огнеупорных бетонов муллитового или корундомуллитового состава для постоянной футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ без потери стойкости в сравнении с импортными бетонами. Стойкость составляет 800 плавов и более.

Группа Магнезит, Кералит, БКО и Динур производят бетонные своды для ДСП различной мощности. Стойкость изделий на ряде металлургических предприятий достигла стойкости зарубежной продукции, и есть уверенность, что в перспективе и в производстве фурм десульфурации уже в ближайшее время можно уверенно рассчитывать на импортозамещение продукцией Группы Магнезит, Динура и Кералита. Стойкость целиковых сводов (центральная часть водоохлаждаемого свода) производства Группы Магнезит превысила на отдельных предприятиях 1500 плавов, составных сводов (из трех элементов) на ДСП-130 превышает 1200 плавов. Металлоприемники (турбостопы) различной конструкции корундового и муллитокорундового составов изготавливаются на многих огнеупорных предприятиях страны и эффективно используются в промежуточных ковшах МНЛЗ, постепенно заменяя импортную продукцию. Стойкость промежуточных ковшей на сортовых МНЛЗ достигает 100 плавов. Футеровка этих промежуточных ковшей выполняется отечественной торкрет-массой в сочетании с металлоприемниками, устанавливаемыми на дно промежуточного ковша. Последние гасят удар струи металла и предотвращают интенсивное размывание торкрет-массы в рабочем слое футеровки промежуточных ковшей. Производство металлоприемников основного со-

става освоено Группой Магнезит; эти изделия эффективны на слабых и блюмовых МНЛЗ. На многих предприятиях освоено производство других изделий из огнеупорных бетонов: перегородок и «бойных» плит для промежуточных ковшей, горелочных и гнездовых изделий и т. д.

Высокомагнезиальные флюсы. Отдельного комментария заслуживает интенсивное развитие применения высокомагнезиальных флюсов различного состава. Следует отметить, что в настоящее время изготовителем и поставщиком флюсов для формирования гарнисажа, препятствующего процессу «растворения» футеровки в шлаке, является не только Группа Магнезит. Производство тех или иных флюсов организовано в Кералите, Богдановичском ОАО «Огнеупоры», Северских огнеупорах, Литофиксе. Двенадцать лет назад вслед за практикой Китая, Японии и США в России и Индии интенсивно начало развиваться применение высокомагнезиальных флюсов для повышения стойкости футеровки конвертеров [5, 24]. В настоящее время флюсы эффективно используются в России [25, 26] и не только в России [27, 28] для увеличения стойкости футеровки ДСП, а также сталеразливочных ковшей [29, 30]. При этом процесс создания качественно новых флюсов и технологии их применения не останавливается. Например, в настоящее время в разработке находится технология изготовления борсодержащих флюсов [13], широко используемых металлургами в Турции.

Исходя из реальных условий применения высокомагнезиальных флюсов, имеется возможность корректировки их составов с целью изменения вязкости шлака при заданных температуре и составе шлака, изменения скорости растворения флюса в шлаке и регулирования процесса растворения магнезиальной футеровки.

Моделирование процессов. С ростом стоимости натуральных испытаний огнеупоров в тепловых агрегатах (минута простоя кислородного конвертера оценивается потерей 1000 долл.) возрастает роль оценки пригодности рекомендуемых огнеупоров, конструктивных решений к конкретным условиям эксплуатации тепловых агрегатов, включая этапы выполнения футеровочных работ. Дополнительные возможности для оптимизации схем футеровки металлургических тепловых агрегатов, выявления проблемных участков футеровки [31], оптимизации конструкции тех или иных узлов, выполняемых с использованием огнеупорных материалов [32], оценки про-

цессов взаимодействия шлака с футеровкой [33], оптимизации технологии подготовки футеровки к эксплуатации создает математическое и гидравлическое моделирование процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание новых огнеупорных материалов базируется на все более широком использовании сырьевых материалов после обогащения природного сырья и искусственно синтезируемых сырьевых материалов, на разработке новых многокомпонентных составов шихт, совершенствовании техники оптимизации фракционного состава и использовании соответствующих связующих, на новых подходах к приготовлению шихты и технологии формования, а также к технологии термообработки (режимы, среда обжига). Схемы футеровки металлургических агрегатов и технологии выполнения футеровки и ухода за ней в процессе эксплуатации базируются на детальном понимании условий применения, процессов и механизма износа огнеупоров и одновременно на понимании взаимосвязи качественных характеристик огнеупорных материалов с механизмом их износа и

влиянием на качество огнеупоров технологии их изготовления.

Переход на совокупную стоимость владения огнеупорными материалами, как критерия оценки экономической эффективности их применения должен способствовать принятию правильного направления при выборе тех или иных технических решений при применении огнеупоров. Регулирование поровой структуры, совершенствование матрицы (мелкозернистая часть огнеупорной шихты, размещенная между зёрнами заполнителя) позволяют и на существующем производстве создавать новые виды продукции для решения конкретных задач. Возрастает роль испытаний с использованием тех или иных агрегатов, моделирующих производственный процесс, а также роль моделирования процессов службы огнеупоров, сушки и разогрева футеровки до начала эксплуатации агрегата, прогнозирование свойств материалов, срока службы.

Прогресс в производстве и применении огнеупорных материалов, включая экономику процесса, во все большей мере определяется творческой активностью взаимодействия технологов-металлургов с производителями огнеупоров.

Библиографический список

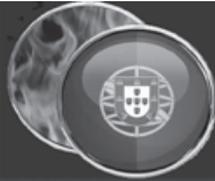
1. **Roberts, J.** Outlook for refractory end-user markets to 2020 / J. Roberts, A. Saxby // 57th International Colloquium on Refractories, 2014, Aachen. — P. 228–230.
2. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / Л. М. Аксельрод // Бюл. Черная металлургия. — 2013. — № 3. — С. 125–142.
3. **Аксельрод, Л. М.** Опыт внедрения сервисного обслуживания тепловых агрегатов в ОАО «Челябинский металлургический комбинат» / Л. М. Аксельрод, М. Х. Шаимов, В. Г. Валитов [и др.] // Сталь. — 2010. — № 11. — С. 100–102.
4. **Ланге, Э.** Все больше предприятий доверяют профессионалам сервиса / Э. Ланге // Черные металлы. — 2014. — Июль. — С. 65, 66.
5. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау (редакторы) ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
6. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
7. **Mukherjee, S.** A comprehensive review of recent advances in magnesia carbon refractories / S. Mukherjee, S. Pramanik, S. Mukherjee // Refractories Manual. — 2014. — № 1. — P. 90–98.
8. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
9. **Смирнов, А. Н.** Развитие огнеупорных материалов и изделий для выплавки, доводки и разлива стали / А. Н. Смирнов // Электрометаллургия. — 2012. — № 12. — С. 17–21.
10. **Аксельрод, Л. М.** Выплавка стали, применение огнеупорных материалов, корректировка тенденций, прогноз / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 117–130.
11. **Majcenovic, C.** Microscopic examination of premature wear caused by opening and vertical crack formation in magnesia-carbon steel treatment ladle linings / C. Majcenovic, J. Eder, J. Rotsch // RHI Bulletin. — 2012. — № 1. — P. 34–38.
12. **Смирнов, А. Н.** Оценка образования гарнисажного слоя на рабочей поверхности футеровки конвертера / А. Н. Смирнов, К. Н. Шарандин, А. А. Сердюков, А. Ф. Тонкушин // Сталь. — 2014. — № 8. — С. 52–56.
13. **Возчиков, А. П.** Разработка борсодержащих высокомагнезиальных флюсов рационального состава для сталеплавильного производства и экспериментальная оценка их физико-химических и рафинирующих свойств / А. П. Возчиков, К. Н. Демидов, Л. А. Смирнов [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2014. — № 11. — С. 35–38.
14. Unitecr 2013, 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories, 10–13 Sept. 2013, Victoria, Canada. — 1261 p.

15. **Tamura, S.** Development of MgO-C nano-tech refractories of 0% graphite content (nano-tech refractories) / *S. Tamura, T. Ochiai, S. Takanada* [et al.] // Unitecr 2013, Victoria, Canada. — P. 274–278.
16. **Tamura, S.** Effect of small quantity additives on the oroperties of nano-tech refractories / *S. Tamura, T. Ochiai, S. Takanaga, O. Tada* // Taikabutsu Overseas. — 2009. — № 1. — P. 144.
17. **Пат. 2490229 РФ, С 04 В 35/035.** Способ изготовления углеродсодержащих огнеупоров и состав массы для изготовления углеродсодержащих огнеупоров / Коростелёв С. П., Дунаев В. В., Сырезкин С. Н. [и др.] (12.05.2011–20.08.2013).
18. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 с.
19. **Nishimura, M.** Development of CaO free alumina-magnesia precast blocks / *M. Nishimura, S. Nishida, M. Namba* // Unitecr 2013, Victoria, Canada. — P. 726–729.
20. **Blajs, M.** COMPAC SOL—The new generation of easy, safe and heat-up no cement castables / *M. Blajs, R. Heyde, R. Fritsch, R. Krischanitz* // RHI Bulletin. — 2010. — № 1. — P. 13–17.
21. **Peng, H. H.** New additive package for self-flowing microsilica gel-bonded MgO castables / *H. H. Peng, B. Myhge* // Refractories Worldforum. — 2013. — № 4. — P. 83–88.
22. **Wohrmeyer, C.** Castables with improved corrosion resistance based upon a novel calcium aluminate cement / *C. Wohrmeyer, C. Parr, Y. Fryda* [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — № 3. — P. 99–105.
23. **Кузнецов, Д. В.** Разработка технологии улучшения эксплуатационных характеристик вибролитых огнеупорных бетонов с использованием нанодисперстных материалов / *Д. В. Кузнецов, А. В. Костицын, А. А. Зайцева* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 53.
24. **Демидов, К. Н.** Технология производства магнезиальных флюсов и повышение стойкости футеровки при их использовании в конвертерной плавке / *К. Н. Демидов, Л. А. Смирнов, А. П. Возчиков* [и др.] // Сталь. — 2011. — № 11. — С. 21–27 ; № 12. — С. 10–16.
25. **Пат. 2493263 РФ, С 21 С 5/52.** Способ выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи / Бабенко А. А., Бурмасов С. П., Воронцов А. В. [и др.] (20.07.2012–20.09.2013).
26. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки ДСП путем использования MgO–CaO-флюса / *Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржех, И. В. Кушнерев* // Электрометаллургия. — 2009. — № 11. — С. 9–13.
27. **Sarioglu, N.** The dissolution behavior of MgO-C bricks in electric ARC furnace steel slags with graded magnesia saturation / *N. Sarioglu, A. Sesver, M. Timucin* // 55th International Colloquium on Refractories 2012, Aachen. — P. 51–54.
28. **Kirschem, M.** Customer-specific analysis of steelmaking slags to provide process and refractory lining lifetime improvements in steel treatment ladles and EAFs / *M. Kirschem, Pedro de Olivera Simao, E. Shikhmetov, M. Hock* // RHI Bulletin. — 2012. — № 1. — P. 20–25.
29. **Устинов, В. А.** Модель оценки эффективности использования высокомагнезиальных флюсов на примере корректировки состава шлака в сталеразливочном ковше / *В. А. Устинов, Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржех* // Сталь. — 2011. — № 7. — С. 30–36.
30. **Волков, К. В.** Использование флюсов в сталеразливочных ковшах / *К. В. Волков, Е. П. Кузнецов, Н. С. Анашкин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 123–125.
31. **Заболотский, А. В.** Объемное моделирование термических напряжений в футеровке циркуляционного вакууматора / *А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, В. Г. Овсянников* // Сталь. — 2014. — № 12. — С. 10–14.
32. **Смирнов, А. Н.** Оптимизация потоков стали в промковше при разливке сверхдлинными сериями на многоручьевых сортовых МНЛЗ / *А. Н. Смирнов, А. В. Кравченко, А. Л. Подкорытов* [и др.] // Сборник научных трудов конференции «50 лет непрерывной разливки стали в Украине», Донецк, 2010. — С. 324–330.
33. **Reinmoller, M.** Multi-step modeling of slag-induced corrosion of refractories / *M. Reinmoller, M. Klinger, M. Scheeiner, B. Meyer* // 56th International Colloquium on Refractories, 2013, 25–26 sept., Aachen, Germany. — P. 117–121. ■

Получено 24.03.15

© Л. М. Аксельрод, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Portugal Heat Treatment Congress 2015

Conferência
Tratamentos Térmicos
Tratamentos Térmicos de Soldaduras

COIMBRA
PORTUGAL
9 Outubro 2015

Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г. г. Коимбра, Португалия

E-mail: portugal@metalspain.com

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), Е. М. Гришпун², А. М. Гороховский²¹ ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия² ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.974.2:666.762.21.001.8

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ, ПРОИЗВОДСТВО И СЛУЖБА ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВКВС*

Проанализирован многолетний опыт разработки и развития промышленных технологий, позволивших осуществить широкомасштабное производство эффективных для потребителя и высоко rentабельных для производителя формованных и неформованных огнеупоров, получаемых на основе ВКВС как плавленного кварца, так и высокоглиноземистых составов. Еще задолго до современного нанобума в технологии материалов, получаемых на основе ВКВС, были реализованы элементы нанотехнологий, обусловившие высокую технико-экономическую эффективность новой продукции. Рост объема товарной продукции (ТП) этих огнеупоров, производимых в ОАО «Динур», в 2014 г. по сравнению с 2013 г. увеличился на 55 %. В I квартале 2015 г. рост ТП по сравнению с аналогичным периодом 2013 и 2014 гг. увеличился в 2,7 и 2,0 раза соответственно. Почти за три десятилетия применения этих технологий в ОАО «Динур» произведено около 180 тыс. т высокорентабельных огнеупоров, что по современным ценам составляет около 12 млрд руб. ТП.

Ключевые слова: ВКВС, керамобетоны, плавеный кварц, кварцевая керамика и огнеупоры, жемлобные массы, высокоглиноземистые огнеупоры, набивные массы, товарная продукция (ТП), наночастицы, нанотехнологии.

В публикации 2007 г. [1], приуроченной к 75-летию ОАО «Динур», отмечалось, что в 90-е годы прошлого века в результате рыночных реформ и в силу не зависящих от завода причин он обвально (в 5–6 раз) терял объем производства своей основной почти монопродукции — динаса. Между тем в последующие годы, уже XXI века, обвал производства динаса еще больше увеличился и в настоящее время составляет менее 10 % от уровня 80-х годов прошлого века. Столь существенное падение заказов на динас привело к тому, что в настоящее время в работе находится только одна туннельная печь, эксплуатируемая с двукратным увеличением продолжительности режима обжига (вследствие дефицита загрузки). Совершенно очевидно, что при таких объемах и условиях эксплуатации производство динаса на заводе является убыточным.

Вследствие изложенных обстоятельств для своего выживания завод был обязан найти достойный выход из создавшегося положения. Задача состояла в создании и освоении новых

технологий, позволяющих производить в больших объемах востребованную и рентабельную продукцию. В значительной степени эта цель была достигнута за счет разработки и широкомасштабного производства в ОАО «Динур» различных видов формованных и неформованных огнеупоров, получаемых на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [1–15].

Истоки новых технологий и направления их диверсификации

Хронологический аспект исследовательских и инновационных разработок, приведших к фор-



А. М. Гороховский, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун (слева направо) на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (2007 г., г. Москва)

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



Ю. Е. Пивинский

E-mail: pivinskiy@mail.ru

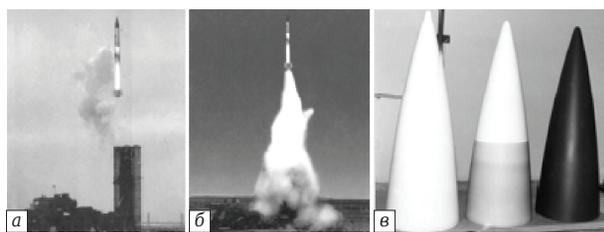


Рис. 1. Пуск зенитных управляемых ракет типа С-300 (а, б), снабженных головными антенными обтекателями, изготовленными из кварцевой керамики (в)

мированию и практической реализации нового технологического направления в области силикатного материаловедения (ВКВС и керамобетоны), детально и поэтапно проанализирован в ряде публикаций последнего десятилетия [1–5, 16, 17]. Фундаментальная основа этих технологий заложена в разработках технической керамики на основе кварцевого стекла, названной кварцевой керамикой [2, 3, 18, 19].

После известного Карибского кризиса в 60-е годы прошлого века для нашей страны наступил период холодной войны с США. Поэтому в связи с гонкой вооружений и исключительной важностью оборонной проблемы по созданию ракет нового поколения в бывшем СССР в те годы были начаты интенсивные исследовательские и конструкторские разработки в области создания жаростойких материалов для их использования в производстве обтекателей ракет. Применительно к существовавшим в те годы «тихоходным» ракетам (скорость полета до 2–3 махов) использовали стеклопластиковые обтекатели. Для создаваемых высокоскоростных ракет со скоростью полета до 8–9 махов необходимо было создать принципиально новый жаростойкий неорганический и термостойкий материал, способный выдерживать нагрев за счет аэродинамического сопротивления до 1500–2000 °С за несколько секунд. С учетом минимального теплового расширения кварцевого стекла предполагали, что только такой материал может выдержать жесточайший термоудар, которому подвергается обтекатель при полете высокоскоростных ракет.

Для изготовления заготовок обтекателя ракет была разработана керамическая технология получения изделий из прозрачного кварцевого стекла, предусматривающая его дробление и мокрое измельчение при пониженной влажности, шликерное литье и обжиг изделий при условиях, исключающих образование в них кристобалита [18, 19].

В разработанной технологии технической кварцевой керамики необычной особенностью оказалась высокая степень уплотнения материала уже на стадии получения суспензии

и формования (пористость отливки 10–13%). Столь низких значений пористости исходного полуфабриката в те годы не было получено ни на одном материале, в том числе при прессовании при сверхвысоких давлениях. Если обычно основная стадия уплотнения керамики достигалась в процессе спекания, то в новой технологии основную стадию уплотнения в значительной мере удалось как бы перенести на процессы получения суспензий и формования. Благодаря этому впервые удалось получить высокоплотную прочную керамику при низких значениях усадки и температуры спекания [18, 19]. Это, в свою очередь, позволило избежать неблагоприятного эффекта кристобалитизации керамики.

Применительно к технологии обтекателей исключительно важным оказался тот факт, что требуемые показатели их пористости (<10%) и предела прочности при изгибе (40–50 МПа) достигались при температуре обжига 1240–1260 °С. При этом усадка при спекании не превышает 0,5–0,7% [2]. Таким образом, разработанная еще в конце 60-х годов прошлого века технология кварцевой керамики оказалась идеальной для производства заготовок ракетных обтекателей и продолжает применяться до настоящего времени [2, 3, 20]. Головными антенными обтекателями на основе кварцевой керамики снабжены, например, зенитные управляемые ракеты типа С-300 (рис. 1), которые «охраняют не только рубежи России и стран СНГ, но и многих других стран» [2, с. 27].

Важной особенностью отливок, полученных по этой технологии, является их высокая механическая прочность в высушенном состоянии, что дало основание классифицировать исходные суспензии как керамические вяжущие, или ВКВС [21, 22]. В дальнейшем была показана возможность получения подобных суспензий и применительно к другим оксидным и силикатным материалам [2, 3, 21]. Полученные при этом ВКВС, или искусственные керамические вяжущие [23, 24], оказались эффективными при получении бесцементных огнеупорных бетонов, которые были названы керамобетонами [25].

Как показано в обобщающей статье [16], в последние годы достаточно многие специалисты в области силикатного материаловедения осознают, что в технологии материалов, получаемых на основе ВКВС еще в 60–80-х годах прошлого века, были реализованы элементы нанотехнологий. Еще во второй половине 60-х годов прошлого века в работах по технологии кварцевой керамики [18, 19] эффект достижения высокой механической прочности отли-

вок (вязущие свойства суспензий) объяснялся «наработкой» при мокром помоле плавленного кварца кремниевой кислоты и мельчайших частиц кремнезоля, т. е. частиц коллоидной дисперсности (уровень современных наночастиц). Если во всех известных предшествующих исследованиях, касающихся получения кварцевой керамики, для повышения прочности отливок в состав суспензий вводили кремнеземсодержащие связки (типа кремнезоля, кремниевой кислоты или этилсиликата), то в технологии ВКВС неизмеримо более эффективные связки как бы синтезировались непосредственно в процессе мокрого помола благодаря предельной концентрации и повышенной температуре, способствующей растворению SiO_2 [2, 5, 16, 21]. При этом в процессе получения ВКВС образовывались не только некоторое количество кремниевой кислоты, но и мельчайшие частицы кремнезоля, полученного методом диспергирования ($< 0,3$ мкм), названные «коллоидным компонентом» [21]. В те времена не существовала система СИ и поэтому не было ни нанометров, ни нанотехнологий. Но, возможно, именно в этих и последующих технологиях были впервые реализованы некоторые элементы нанотехнологий, лежащих в основе керамических вязущих, или ВКВС. Независимо от вида исходного материала (кремнезем, алюмосиликаты, оксиды и их смеси, силикатные стекла) для получения ВКВС их вязущие свойства определяются преимущественно незначительным по массе, но существенным по вкладу в общую удельную поверхность твердой фазы содержанием ультрадисперсных частиц (наночастиц), нарабатываемых в процессе мокрого помола и последующей стабилизации в условиях предельного концентрирования системы [2, 5, 16].

История развития технологий материалов на основе ВКВС за весь предшествующий почти 50-летний период свидетельствует о том, что каждый из этапов ее продвижения сопровождался упреждающим созданием реальных изобретений и реализацией соответствующих технико-экономических инноваций. Так, для того, чтобы раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить проблему — как увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в сотни раз [2, 5]. Каким же образом была решена эта задача, позволившая создать огнеупоры, присутствующие на сверхконкурентном рынке уже более 40 лет?



Рис. 2. Блок плавленного кварца, полученный на плазменном реакторе

Исходя из принципа разумной достаточности, в допустимых пределах были снижены требования к чистоте исходного сырья (содержание примесей); был разработан и внедрен принципиально новый плазменный реактор для получения плавленного кварца (рис. 2), что в сумме уменьшило стоимость сырья в 50–100 раз. Были сконструированы, изготовлены и освоены шаровые мельницы с 20–30-кратным увеличением рабочего объема. При этом их футеровка из плавленного кварца была заменена на высокоглиноземистую, что повысило ее стойкость с 10–12 до 500–600 помолов. Мелющие тела из прозрачного кварцевого стекла были заменены на высокоглиноземистые, которые в 10 раз дешевле и ускоряют помол в 3 раза. Таким образом, и на стадии получения ВКВС было достигнуто 100-кратное удешевление процесса. Был разработан принципиально новый метод формования — центробежный [26–28], позволивший сократить продолжительность процесса от 20 ч до 20 мин, а срок службы форм увеличить в тысячи раз. Затем была разработана керамобетонная технология огнеупоров, что позволило уменьшить расход ВКВС почти в 2 раза. При этом была не только значительно снижена их себестоимость, но и повышена стойкость в службе [1, 2, 4, 5]. Кроме того, были значительно снижены энергозатраты, связанные с сушкой и обжигом. На протяжении всех 40 лет технология совершенствовалась и, как отмечено в статье [17, с. 63], превосходит технологию производства ракетных обтекателей, которая по основным параметрам осталась «замороженной» на уровне конца 70-х годов прошлого века.

Столь же существенные разработки и инновации были осуществлены в процессе создания многообразных формованных и неформованных керамобетонов, получаемых на основе ВКВС высокоглиноземистого состава [1, 4, 9]. Объем

производства этих огнеупоров в ОАО «Динур» многократно превышает производство кварцевых огнеупоров. Следует отметить, что первые опытные работы по получению керамобетонов на Первоуральском динасовом заводе (ПДЗ) относятся еще к началу 80-х годов прошлого века. Так, опытно-промышленные партии керамобетонных блоков динасового состава, изготовленные как на ПДЗ, так и на опытном заводе Восточного института огнеупоров, были успешно испытаны в нагревательных колодцах ЧМЗ и НТМК [21, с. 249; 29, с. 213].

Кварцевые огнеупоры (кварцевая керамика)

С начала 70-х годов прошлого века практически монопольным производителем кварцевых сталеразливочных огнеупоров в СССР являлся Подольский завод огнеупорных изделий (ПЗОИ) [2, 3].

На ПДЗ опытные работы по получению кварцевых огнеупоров были начаты в середине 80-х годов в связи с заданием Минчермета СССР по выпуску оболочек роликов печей типа тандем, применяемых на НЛМК и ЧерМК для термообработки (отжига) специальных марок листовой стали. На таких печах, поставляемых французской фирмой, ранее эксплуатировались импортные огнеупоры марки Масрок (Masrock). Оболочки роликов характеризовались значительно большими, чем сталеразливочные трубы и стаканы, габаритными размерами — длиной до 1800, диаметром до 230 мм при массе до 100 кг с высокой точностью размеров. В связи с этим резко усложнялась технология их производства. Попытки изготовления на ПЗОИ подобных изделий еще в начале 80-х годов ввиду их сложности, так же как и попытки применения на ПДЗ существовавшей



Рис. 3. Оболочки роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали, полученные на основе ВКВС плавленного кварца центробежным методом

в те годы технологии кварцевых огнеупоров, оказались безуспешными.

В самом начале этих работ применяли принципиально новый для керамики и огнеупоров способ формования — центробежный с использованием металлических форм [27]. Использование для этой цели относительно низкоконцентрированных суспензий плотностью 1,72–1,76 г/см³ (как на ПЗОИ) не позволяло получить полуфабрикат пористостью 25–27%. Спекание последних даже при относительно низких температурах приводило к 100%-ному браку. За весь 1986 г. интенсивной работы не было получено ни одного годного изделия. Ситуация резко изменилась после того, как в конце 1986 г. лабораторией Ю. Е. Пивинского в ВИО совместно с сотрудниками ПДЗ были начаты работы по внедрению технологии получения ВКВС кварцевого стекла с последующей термообработкой (800–1000 °С) или гидротермальной обработкой изделий в паровом автоклаве [6]. Уже в 1987 г. проблема производства роликов в СССР была решена (рис. 3), а их стойкость была выше, чем у импортных изделий. Постепенно стали осваивать производство более массовой продукции — погружаемых стаканов и защитных труб по центробежной технологии. По сравнению с процессом литья в гипсовые формы на ПЗОИ в условиях крупномасштабного производства этот метод оказался исключительно эффективным — продолжительность формования сократилась в 50–70 раз, а срок службы форм — в сотни и тысячи раз [1, 2, 4, 8].

Между тем следует отметить, что в первые годы освоения технологии кварцевых огнеупоров на ПДЗ эта продукция не считалась перспективной. Это объясняли тем, что еще в середине 80-х годов прошлого века ведущими специалистами ВИО и ВПО «Союзогнеупор» Минчермета СССР разрабатывались планы перспективного развития огнеупорной отрасли страны. Был разработан прогноз вплоть до 2000 г. В области сталеразливочных огнеупоров для МНЛЗ, следуя общемировой тенденции, бесспорный приоритет был отдан корундографитовым огнеупорам. Доля кварцевых огнеупоров в общем объеме их потребления в этом классе к концу 90-х годов, согласно прогнозу, должна быть уменьшена до 10–20%. Эту точку зрения на ПДЗ не разделяли и еще в конце 80-х годов составили свой план развития этого производства. Производя тогда только 150–200 т этой продукции в год, собирались уже к 1995 г. увеличить годовой объем до 5000 т. Несмотря на столь амбициозные планы этот прогноз развития ситуации оказался вер-

нее, хотя на максимальный объем ПДЗ вышел хоть и не в 1995 г., то в 2006 г.

В связи с создавшейся на ПДЗ экономической ситуацией резкий рост объема производства кварцевых огнеупоров отмечен уже в первой половине 90-х годов. Это было обусловлено не только необходимостью производства высокорентабельной продукции (кварцевые огнеупоры в это время были основными кормильцами завода), но и возрастающей потребностью в этой продукции ПДЗ. Уже в середине 90-х годов эти огнеупоры ПДЗ по своим эксплуатационным характеристикам заметно превосходили аналогичные изделия ПЗОИ [1–4]. В итоге этот завод не выдержал конкуренции и прекратил производство кварцевых огнеупоров в начале 2000-х годов [2].

В области сталеразливочных кварцевых огнеупоров принципиально важным достижением 90-х годов явилась разработка технологии центробежного формования огнеупоров с керамобетонной структурой [1–5, 28]. При этом удалось получить относительно равномерную по толщине изделия структуру при содержании крупной фракции (0,1–2,0 мм) до 50–60%. Такой среднезернистый бетон характеризуется пониженной пористостью и тонкокапиллярной структурой. Параллельно с этим себестоимость изделий была снижена за счет использования эффекта введения при мокром помоле слива (отхода производства центробежного формования). Это позволило не только эффективно использовать отходы, но и значительно (в 1,5 раза) ускорить процесс мокрого помола и повысить плотность суспензии до 1,93 г/см³.

Использование этой технологии при получении кварцевых огнеупоров определяет как значительные ее экономические преимущества, так и повышенную стойкость изделий в службе. В настоящее время 100% всех погружаемых стаканов и защитных труб в ОАО «Динур» производится по лицензионному соглашению с НВФ «Керамбет-Огнеупор» по керамобетонной технологии. Окончательный перевод производства кварцевых огнеупоров на эту технологию осуществлен в 2014 г., что и обусловило существенный (на 89%) рост объема товарной продукции в 2014 г. по сравнению с 2013 г. (рис. 4). Основополагающие данные по технологии производства и эксплуатации кварцевых огнеупоров приведены в многочисленных публикациях [1–6, 26–28].

О значительном и пока еще не реализованном ресурсе кварцевых огнеупоров свидетельствует вывод в статье, посвященной сопоставительным промышленным испытаниям в службе на НТМК кварцевых керамобетонных стаканов

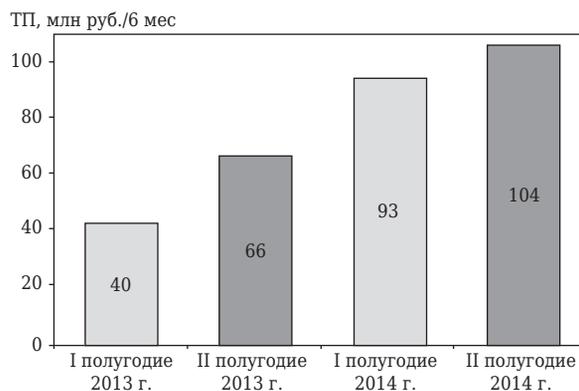


Рис. 4. Динамика роста объема ТП в производстве кварцевых сталеразливочных огнеупоров в 2013 и 2014 г.



Рис. 5. Кварцевая защитная труба в эксплуатации на ММК

и аналогичных корундографитовых изделий фирмы «Везувиус», проведенным еще в 1997 г.: «При разливке стали с содержанием марганца 0,8–1,0% на четырехручьевой МНЛЗ стойкость кварцевых прямоточных стаканов достигла 7–8 плавов, или 270–310 т стали. При разливке стали на двухручьевой МНЛЗ стойкость глухонных стаканов составила 6–8 плавов, или 500–600 т стали. При разливке стали, раскисленной алюминием, стойкость кварцевых стаканов превысила стойкость корундографитовых [4, с. 595–606].

Аналогичный вывод сделан и в статье [15], посвященной сопоставительным испытаниям керамобетонных кварцевых защитных труб и аналогичных корундографитовых изделий фирмы «Везувиус», проведенным на НЛМК в 2004 г. В зависимости от марок разливаемой стали стойкость кварцевых труб колебалась в пределах от 466 до 1406 т стали, или от 3 до 9 плавов. Средняя их стойкость оказалась на 15% выше, чем стойкость труб фирмы «Везувиус». Следует отметить, что максимальную

долю производимых в ОАО «Динур» кварцевых защитных труб потребляет ММК (рис. 5).

Керамобетоны высокоглиноземистого и других составов

Характерным примером, показывающим высокую эффективность технологий ВКВС в производстве как формованных, так и неформованных огнеупоров, является производство на ПДЗ керамобетонов в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ [4, 5, 9–14, 30, 31]. С учетом того, что производство различных видов огнеупоров аналогичного состава на предприятиях России было уже широко распространено, при выборе этого направления исходили из следующего. Была поставлена задача создания такой технологии, которая обеспечила бы более высокий технико-экономический уровень, а соответственно, и конкурентоспособность огнеупоров этого класса. В частности, к середине 90-х годов прошлого века в России остро ощущался дефицит высококачественных неформованных огнеупоров и сложнофасонных изделий высокоглиноземистого состава. Предполагали, что получение эффективных огнеупоров этого класса может быть осуществлено на основе принципов технологий керамобетонов при использовании сырьевых материалов соответствующего химического состава. Относительно быстрой реализации этих планов на ПДЗ помог значительный заводской опыт по аналогичной технологии кварцевой керамики.

В качестве базового материала для получения высокоглиноземистых ВКВС и керамобетонов был принят обожженный китайский боксит, характеризующийся достаточно высоким (до 88–90 %) содержанием Al_2O_3 . Однако вплоть до этих работ было известно, что ввиду наличия значительных примесей огнеупорные изделия или бетоны на основе китайских бокситов характеризуются низкими показателями температуры деформации под нагрузкой ($T_d = 1370 \div 1440$ °С) [32]. Ввиду этого и цена 1 т боксита на мировом рынке в 90-е годы не превышала 100 долл. США, что, например, в 5–6 раз ниже цены более чистого андалузита (59–60 % Al_2O_3 , 38–39 % SiO_2) с $T_d = 1540 \div 1650$ °С [32]. С учетом изложенного сущность задачи состояла в том, чтобы с использованием дешевого сырья (боксита) получить материалы с существенно улучшенными термомеханическими, а соответственно, и эксплуатационными характеристиками. В частности, была предпринята попытка получить из бокситов огнеупоры с T_d , аналогичной T_d огнеупоров из чистого или дорогого сырья (андалузит, муллит, муллитокорунд). В соот-

ветствии с этим замыслом еще во второй половине 90-х годов прошлого века нами было предложено, исследовано и реализовано [2, 4, 5, 7, 16] новое технологическое решение, позволившее применительно к производству всех высокоглиноземистых керамобетонов решить достаточно амбициозную задачу — на основе дешевого сырья получить высококачественные материалы. Сущность решения задачи состояла в том, что при получении ВКВС боксита в состав последней в качестве дополнительного компонента вводили 10–12 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). При этом ВКВС в состав мелющей загрузки при мокром помоле вводили или в виде «слива» — отхода производства кварцевых огнеупоров центробежного формования, или в виде предварительно полученной высокодисперсной суспензии ($d_{\text{max}} = 30 \div 40$ мкм) плавящего кварца. С учетом эффекта селективного измельчения [4, 7] в конечной суспензии подобного состава размер частиц ВДКС не превышает 2–3 мкм, а значительная их доля (до 5–10 %) находится в нанодисперсном состоянии. С учетом того что мокрый помол ВКВС боксита и ВДКС осуществляется в щелочной области pH, возрастает и доля растворимого кремнезема, как наиболее активного в отношении проявления вяжущих свойств суспензий коллоидного компонента.

Уже на начальной стадии разработки и реализации этой идеи была обнаружена весьма важная технологическая особенность. В отличие от метода помола с постадийной (и поэтому технологически весьма неудобной) загрузкой, применявшейся при помоле ВКВС на основе боксита, при введении ВДКС последние были получены при одностадийной загрузке, значительно сократив при этом продолжительность мокрого помола [1, 2, 4, 7]. Наряду с этими преимуществами была достигнута основная цель идеи — улучшение термомеханических характеристик керамобетонов. И достигнут этот эффект благодаря следующему. В процессе обжига (изделий) или высокотемпературной службы (неформованных огнеупоров) при достижении температуры 1200–1250 °С в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс мулитообразования, сопровождающийся ростом объема. Благодаря этому компенсируются обычно наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить T_d до 1600–1680 °С, т. е. до T_d огнеупоров мул-

литового и муллитокорундовых составов, полученных с использованием чистых и дорогих исходных материалов.

Благодаря разработке ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) была реализована технология высокоэффективных высокоглиноземистых материалов различных классов, как формованных, так и неформованных. При этом кроме известных процессов виброформования впервые были разработаны новые методы формования и укладки керамобетонов — статическое прессование и вибротрамбование (набивка), торкретирование. В отличие от новых огнеупорных зарубежных бетонов, для производства которых необходимы все более чистые и дорогие синтетические материалы, в технологии керамобетонов проблема повышения стойкости огнеупоров решена с применением традиционных и относительно дешевых сырьевых материалов. Последнее достигается спецификой технологии, позволяющей получать огнеупоры с повышенной плотностью и тонкокапиллярной структурой, непроницаемой для расплавов.

Почти за 20-летний период освоения технологии высокоглиноземистых керамобетонов, производимых согласно лицензионному соглашению с НВФ «Керамбет-Огнеупор», на специально созданных участках завода (рис. 6) было освоено широкомасштабное производство многих видов как формованных, так и неформованных огнеупоров (масс для изготовления и ремонта монолитной футеровки). С учетом специфики технологии и областей применения эти огнеупоры можно классифицировать на несколько групп:

1 — огнеупорные массы для изготовления и ремонта монолитной футеровки (виброналивные и пластифицированные набивные массы для желобов доменных печей и других тепловых агрегатов), торкрет-массы для их ремонта;

2 — виброформуемые крупногабаритные фасонные огнеупоры — гнездовые блоки промежуточных и сталеразливочных ковшей, горелочные камни, перегородки, «бойные» плиты промежуточных ковшей и др.;

3 — прессованные огнеупоры на основе ВКВС и различных огнеупорных заполнителей. Наиболее распространенными являются огнеупоры марок МКТП-85, МКБУ-80 и другие, применяемые для футеровки тепловых агрегатов, в том числе миксеровозов.

Технология высокоглиноземистых керамобетонов на ПДЗ впервые была реализована применительно к производству гнездовых блоков промежуточных ковшей в 1996 г. [4]. Последние были отформованы как вибромето-



Рис. 6. Производственный участок по получению керамобетонных масс

дом (с применением пригруза), так и статическим прессованием на фрикционных прессах. Стойкость в службе этих изделий оказалась сопоставимой со стойкостью аналогичных импортных корундовых блоков. В 1997 г. кроме гнездовых блоков были получены первые партии огнеупорных набивных масс для монолитной футеровки желобов печей. Первые партии виброналивных желобных масс были получены в конце 1998 г. При этом срок их эксплуатации без капитального ремонта на НТМК достигал нескольких лет [1].

Следует отметить, что уже первые партии набивных желобных масс, испытанных на НТМК при ремонте футеровки, оказались более эффективными, чем аналогичные массы фирмы «Плибрико», которые раньше производились на ПДЗ. В дальнейшем были разработаны как новый состав керамобетонов (оксидно-карбидный), так и новая технология его виброукладки. При этом в качестве заполнителя стали применять электрокорунд и карбид кремния, что позволило повысить стойкость виброналивной футеровки желоба (до первого ремонта) до 140 тыс. т. В дальнейшем были разработаны оксидно-карбидно-углеродистый керамобетон и технология его применения. При этом стойкость до первого ремонта была повышена до 200–250 тыс. т чугуна. В 2002 г. на одном из желобов третьей доменной печи НТМК была достигнута рекордная стойкость футеровки до первого ремонта — 305 тыс. т ванадиевого чугуна [1, 4, с. 647].

Между тем с технико-экономической точки зрения наиболее эффективными среди неформованных огнеупоров оказались изготавливаемые в больших объемах желобные набивные массы [1, 4, 9–14]. В табл. 1 по данным [31] охарактеризованы показатели службы керамобетонных набивных желобных масс в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ на ряде ведущих металлургических предприятий РФ. Эти массы применяют для набивки не только транспортных и

Таблица 1. Показатели службы керамобетонных набивных желобных масс

Предприятие-потребитель	Зона применения	Средняя стойкость между ремонтами, т чугуна	Удельный расход желобной массы, кг/т чугуна
НЛМК:			
ДП-4 (2000 м ³)	Главный желоб, транспортные и качающиеся желоба, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	35000–40000	Главный желоб 0,42–0,54* ¹ Транспортные желоба 0,04–0,11
ДП-5 (3200 м ³)	Транспортный желоб, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	Используется как ремонтная масса	Транспортные желоба 0,04–0,11
ДП-6 (3200 м ³)	Главные, транспортные и качающиеся желоба, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	35000–40000	Главные желоба 0,42–0,54* ¹ Транспортные желоба 0,04–0,11
НТМК (ванадиевый чугун):			
ДП-5 (2200 м ³)	Транспортные желоба	250000–270000	0,08–0,12
ДП-6 (2200 м ³)	Качающиеся желоба	Как ремонтная масса, 50000–70000	0,15–0,17
ЗСМК:			
ДП-1, ДП-2, ДП-3 (2200–3600 м ³)	Как ремонтная масса в транспортных желобах, а также для набивки футляра, перевалов чугуна и шлака, скиммерной плиты	–	0,10–0,12* ²
ЧМК:			
ДП-1, ДП-4, ДП-5	Транспортные желоба	–	0,08–0,12

*¹ С горячим ремонтом торкретированием массой ВГМТ-16. *² С горячим ремонтом подбивкой массой ВГМН.

Таблица 2. Показатели службы муллитокорундовых огнеупоров МКТП-85

Предприятие	Цех, способ разливки, агрегат	Зона применения	Толщина футеровки, мм	Стойкость, плавки
Выксунский МЗ (в настоящее время применяют углеродсодержащие огнеупоры)	МЦ, изложницы, донная продувка, 130-т ковш	Стены	150	70–75
		Дно	250	
Гурьевский МЗ	МЦ, изложницы, донная продувка, 100-т ковш	Стены	187	75–80
		Дно	250	120
ЗСМК	ККЦ-2, УДМ, разливка в изложницы, 350-т сталеразливочный ковш	Шлаковый пояс	200	30–35
		То же	150	42–51
Сталь-НК (на консервации)	ЭСЦ, донная продувка, 55-т сталеразливочный ковш	Стены	120–150	51–61
		Дно		250
НТМК	ККЦ-2, чугунозаливочный ковш	Шлаковый пояс	150	405–491* ¹
ЗСМК	Известковое пространство, 200-т шахтная печь № 10	Зона обжига	230	Износ за 41 мес 5–10 мм* ²
ЗСМК, Высокогорский ГОК, Сорский ГОК	Агломерационное производство, зажигательные горны агломерации	Свод	200 (с учетом подвесной части 300)	17–25 мес* ³
ММК (в настоящее время используют КГИ)	ККЦ, МНЛЗ, промежуточный ковш	Шлаковый пояс набортного стопора	60	8
Челябинский цинковый завод	Цех обжига цинкового концентрата, печь	Зона обжига	114	Печь эксплуатируется с ноября 2006 г.

*¹ Наливы. *² Эксплуатация футеровки продолжается. *³ Вывод из эксплуатации в соответствии с графиком ППР.

качающихся, но и главных желобов. Следует отметить, что в последнее время география применения набивных масс расширилась за счет заказов новых потребителей — ОАО «Уральская сталь» и ОАО «Северсталь». Огнеупорные массы на основе ВКВС боксита успешно применяются для изготовления футеровки индукционных печей алюминиевой промышленности. Керамобетоны этого состава по показателям службы значительно превосходят аналогичные традиционные массы. Весьма перспективно применение высокоглиноземистых керамобетонов и в производстве магния [1].

В группе формованных керамобетонов максимальный объем производства за все прошедшие годы был достигнут в выпуске муллитокорундовых термостойких плотных огнеупоров марки МКТП-85. Благодаря повышенной термостойкости и прочности эти изделия отличаются значительно большей стойкостью в службе по сравнению с аналогичными огнеупорами других производителей. Некоторые области применения и показатели эксплуатационных характеристик огнеупоров МКТП-85 по данным [30] приведены в табл. 2.

Следует отметить, что объем продукции, производимой на основе ВКВС высокоглиноземистых составов, существенно выше, чем у кварцевых огнеупоров. Суммарная динамика роста объема ТП всех типов огнеупоров, производимых в ОАО «Динур» по технологиям ВКВС, показана на рис. 7. Из последнего следует, что каждое последующее полугодие характеризуется заметным ростом ТП, а в 2014 г. объем ТП по сравнению с 2013 г. увеличился на 55 %. Еще более значительный рост ТП отмечен в I квартале 2015 г. (рис. 8). По сравнению с аналогичным периодом 2013 и 2014 гг. он увеличился в 2,7 и 2,0 раза соответственно.

О значительных темпах роста объема производства и технико-экономической значимости огнеупоров, изготавливаемых в ОАО «Динур» по технологиям ВКВС, свидетельствуют данные, приведенные в статье [1]: «В 2006 г. достигнут рекордный уровень производства как кварцевых огнеупоров (~ 5500 т), так и различных формованных и неформованных керамобетонов, получаемых на основе ВКВС боксита (~ 11000 т). ...При этом в 2006 г. суммарный уровень производства на 82 % выше 2004 г. Эти виды продукции составляют 25–35 % в общем объеме товарной продукции и до 50–60 % — в прибыли ПДЗ». Следует отметить что почти за три десятилетия в ОАО «Динур» по технологиям ВКВС произведено около 180 тыс. т высокорентабельных огнеупоров, что по современным их ценам соответствует примерно 12

ТП, млн руб./6 мес

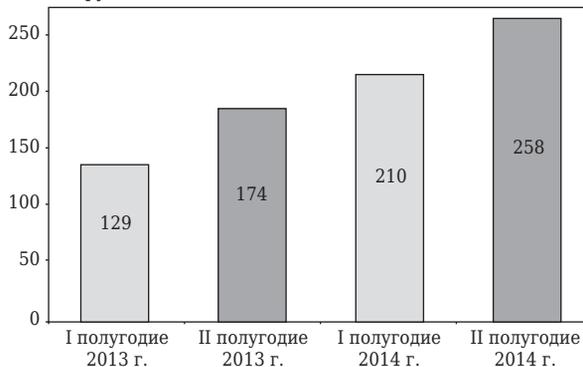


Рис. 7. Динамика роста объема ТП, производимой в ОАО «Динур» по лицензионному соглашению с НВФ «Керамбет-Огнеупор» в 2013 и 2014 гг.

ТП, млн руб./квартал

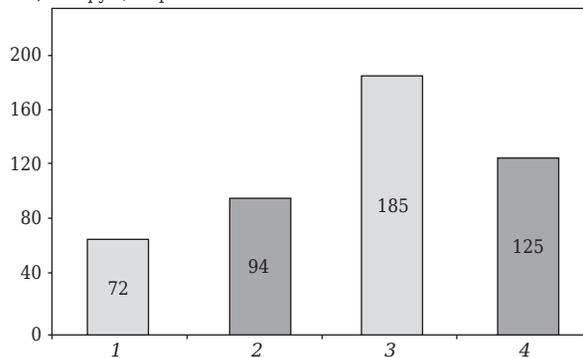


Рис. 8. Объем лицензированной ТП, произведенной в ОАО «Динур» в I квартале 2013 г. (1), I квартале 2014 г. (2), I квартале 2015 г. (3) и IV квартале 2014 г. (4)

млрд руб. ТП. При этом прибыль от ее производства составляет не менее 50 % от общей для ОАО «Динур». С учетом отмеченного на рис. 8 темпа роста вполне возможно, что годовой объем ТП в 2015 г., производимой в ОАО «Динур» по технологиям ВКВС, может достигнуть 750–800 млн руб.

Следует отметить, что производство всех видов огнеупоров на основе ВКВС является высокорентабельным и поэтому срок окупаемости вложенных инвестиций в расширение мощностей составляет не более 6 мес. Кроме того, все производства на основе ВКВС являются экологически чистыми (мокрые процессы вместо сухих), безотходными и характеризуются низким процентом утилизируемого брака.

Таким образом, впервые в отечественной практике крупномасштабного производства различных видов формованных и неформованных огнеупоров реализованы основные принципы технологий ВКВС. Внедрение принципиально новых наукоемких технологий и полученных на их основе материалов в трудных условиях становления рыночной экономики

в стране позволило заводу стать общероссийским лидером в производстве целого ряда огнеупоров, которые в прежние годы для него были непрофильными. О значительных конкурентных преимуществах, востребованности и перспективности огнеупоров, полученных по

технологиям ВКВС, свидетельствует тот факт, что рост объема производства ТП в 2014 г. по сравнению с 2013 г. увеличился на 55 %. Еще более значительный рост отмечен в I квартале 2015 г. — в 2,7 и 2,0 раза по сравнению с аналогичным периодом 2013 и 2014 гг.

Библиографический список

1. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. II. Материалы, их свойства и области применения // *Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев*; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М.: Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб.: Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении: избр. тр. Т. 3 / *Ю. Е. Пивинский*. — СПб.: Политехника, 2012. — 682 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка, внедрение в производство и служба кварцевых безобжиговых огнеупоров // *Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина* [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 9. — С. 40–44.
- Pivinskii, Yu. E.** Development, introduction and service of unfired quartz refractories / *Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina* [et al.] // *Refractories*. — 1989. — Vol. 30, № 9. — P. 572–578.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит–кварцевое стекло / *Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон* // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
8. **Гришпун, Е. М.** О технологии производства и службе кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Часть 1. Технологические особенности; Часть 2. Некоторые свойства и особенности службы / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 4. — С. 42–45; № 6. — С. 42–46.
- Grishpun, E. M.** Production process and service of quartz steel-casting refractories. Part 1. Features of the process / *E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1999. — Vol. 40, № 3/4. — P. 170–173.
9. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / *Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.
10. **Гороховский, А. М.** Освоение производства конкурентоспособных огнеупоров на ПДЗ и опыт их эксплуатации на Западно-Сибирском металлургическом комбинате / *А. М. Гороховский, Г. В. Польшиков, Е. В. Беклемышев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 3. — С. 3–5.
11. **Гришпун, Е. М.** Перспективы производства и эксплуатации новых видов огнеупоров ОАО «Динур» / *Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, Л. А. Карпец* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 100–102.
12. **Гороховский, А. М.** Совершенствование огнеупоров муллитокорундового состава / *А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, Г. В. Польшиков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 11. — С. 9, 10.
13. **Гришпун, Е. М.** Новые огнеупоры производства ОАО «Динур» на службе у металлургов / *Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, Л. А. Карпец* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 3. — С. 39–41.
14. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение процессов прессования высокоглиноземистых керамобетонов. 3. Влияние технологических добавок на уплотнение и свойства матричных систем боксит–кварцевое стекло / *Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 126–133.
- Pivinskii, Yu. E.** Pressure-molded high alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on preure — induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems / *Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin, Petr V. Dyakin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 132–138.
15. **Пивинский, Ю. Е.** О рекордной стойкости в службе кварцевых защитных труб для разлива стали / *Ю. Е. Пивинский, А. М. Гороховский, А. В. Макаров* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 17, 18.
- Pivinskii, Yu. E.** Record-breaking durability of quartz protecting tubes for steel teeming tested under service conditions / *Yu. E. Pivinskii, A. M. Gorokhovskii, A. V. Makarov* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 27, 28.
16. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны в XXI веке — проблемы и перспективы применения технологий в области силикатного материаловедения / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. Часть 1. — С. 120–130; № 4. Часть 2. — С. 39–50.
- Pivinskii, Yu. E.** HCBS ceramic concretes in the XXI century — problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. Part 1 / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 107–115.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — страницы истории (десятилетия спустя об этом можно рассказать) / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 56–64.

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

19. **Пивинский, Ю. Е.** Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.

Pivinskii Yu. E. High-densety fused — silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Refractories and Industrial Ceramics. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.

20. **Суздальцев, Е. И.** Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 5–18.

21. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.

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

23. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, искусственные керамические вяжущие (ВКВС) и керамобетоны — история и перспективы развития технологий. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 3. — С. 8–17.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, искусственные керамические вяжущие (ВКВС) и керамобетоны — история и перспективы развития технологий. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 4/5. — С. 9–18.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Основы технологии керамобетона / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.

26. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного

кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.

Pivinskii, Yu. E. Research in the Area of Preparing Materials Based on Fuzed Quartz HCBS. Part 1. Comparative Evaluation and Distinguishing Features of Quarts Ceramic and Refractory Technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.

27. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 26–37.

28. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–27.

29. **Митякин, П. Л.** Жаропрочные материалы на основе водных керамических вяжущих суспензий / П. Л. Митякин, О. М. Розенталь. — Новосибирск : Наука, 1987. — 174 с.

30. **Гришпун, Е. М.** Огнеупорные изделия и массы ОАО «Динур» / Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев, Л. А. Карпец // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 16–23.

31. **Гороховский, А. М.** Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур» / А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 15–21.

32. Применение высокообожженного андалузита в обожженных изделиях и низкоцементных бетонах // Новости черной металлургии за рубежом. — 2006. — № 3. — С. 83–86. ■

Получено 11.03.15

© Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ASEAN
Ceramics
2015 Bangkok**

ASEAN Ceramics 2015

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

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



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



9–11 сентября 2015 г.

г. Бангкок, Таиланд

<http://aseanceramics.com/>

ТЕМПЕРАТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ В РАБОЧЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СОВРЕМЕННОЙ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

Проанализировано распределение температур в рабочем пространстве дуговой сталеплавильной печи фирмы «Danieli» с радиальным расположением топливосжигающих устройств. Сделан вывод о значительной неравномерности температурного поля, предложено изменить расположение газокислородных горелок на тангенциальное. Компьютерным моделированием получено распределение температур в рабочем пространстве дуговой сталеплавильной печи для радиального и тангенциального расположения топливосжигающих устройств.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь (ДСП), температура, топливосжигающие устройства (ТСУ), температурное поле.

Последним достижением в совершенствовании ДСП для получения максимальной производительности, по данным компании «Siemens VAI», являются печи серии «Ultimate». Это современный тип ДСП, имеющий несколько принципиальных отличий и особенностей: увеличенный объем рабочего пространства за счет изменения высоты стен; загрузка шихты одной бадьей; использование комбинированных и газокислородных горелок, фурм для дожигания СО в отходящих газах и инжекторов порошкообразных углеродсодержащих материалов [1]. С позиции применения разнотипных энергоносителей современную ДСП следует рассматривать как комплексный тепловой объект, в котором совместно используют электрическую энергию, газообразное топливо и окислитель по способу пламенных сталеплавильных печей, а также твердое топливо (кокс) по принципу карбюраторного процесса [2]. Включение в работу газокислородных горелок, кислородных фурм, инжекторов порошкообразных материалов существенно влияет на температурное состояние в рабочем пространстве печи.

По нашему мнению, многие реализуемые технические решения (к примеру, фирмы «Danieli») относительно размещения специальных энергоподводящих элементов на стенах и в эркере печи предназначаются исключительно для повышения производительности печи, но в полной мере не обеспечивают высокого

уровня теплоиспользования. Отсутствуют условия для создания дополнительной рассредоточенной теплоотдачи в зонах с недостаточным подводом тепла к материалам холодной шихты.

В процессе работы топливокислородных горелок преобладающую роль имеет конвективная передача тепла, поскольку газокислородный факел обладает малой излучательной способностью, а легковесная шихта характеризуется низкой начальной температурой и развитой поверхностью для теплообмена с продуктами горения. Помимо прочего, конвективная теплоотдача функционально зависит от скорости и кинематической вязкости продуктов горения, условий аэродинамического взаимодействия с тепловоспринимающей поверхностью. Распространившиеся способы подвода теплоты газокислородными горелками на действующих и предлагаемых печах по условиям теплопередачи не совсем рациональны [3]. Для создания однородного температурного поля на поверхности шихты, находящейся в промежутке между электродами и внутренней поверхностью стен ДСП, потребуется изменить схему (способ) установки энергоподводящих элементов, следуя рекомендациям [3, 4].

Экспериментальное измерение температуры и наблюдение за ее распределением в объеме печи практически неосуществимо, но возможно благодаря доступности современных методов компьютерного моделирования. Решение интересующей нас задачи было найдено путем расчета математической модели в пакете SolidWorks Flow simulation.

Для определения температурного состояния ДСП для модели были установлены следующие граничные условия:



Г. В. Воронов
E-mail: amv_ru@mail.ru

- начальная температура продуктов горения на входе в объект (срез сопла горелки) определена стехиометрическим расчетом горения природного газа в кислороде и составила 2700 °С;

- температура на выходе из объекта (срез дымоотводящего канала) из анализа статистических данных [5] принята равной 1600 °С;

- теплоотдача от газов к шихте постоянна и равномерно рассредоточена по рассматриваемому объему.

Для снижения вычислительной нагрузки не рассматривалось тепловыделение от электрических дуг и химических реакций в расплавляемой шихте.

На рис. 1, б можно наблюдать за расположением изотерм для предложенного авторами [3, 4] варианта установки газокислородных горелок. Температурное состояние в объеме рабочего пространства печи стало упорядоченным, подобным распределению аэродинамических потоков [4].

На рис. 2 и 3 показано поле температур в продольном осевом сечении и в горизонтальной плоскости печи. Температурное поле внутри печи неоднородно. Очевидно, что радиально направленные факелы горелок формируют область высоких температур в центральной части объема печи. Часть поверхности электрода, обращенная наружу (навстречу факелу), подвергается интенсивному разогреву направленным потоком высокотемпературных газов. Только в области межэлектродного пространства при слабом движении газов сохраняется узкая область относительно низких температур (см. рис. 2). Неравномерность распределения температур присутствует и по всей высоте внутреннего объема печи (см. рис. 3). Локальный перегрев электрода на отметке расположения горелочных устройств может вызвать

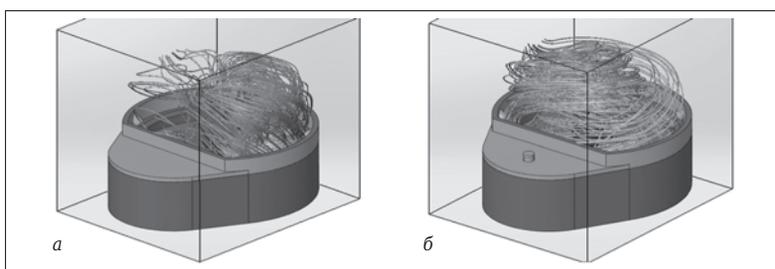


Рис. 1. Траектории движения газовых потоков в объеме рабочего пространства: а — по варианту фирмы «Danieli»; б — при рекомендованном расположении ТСУ

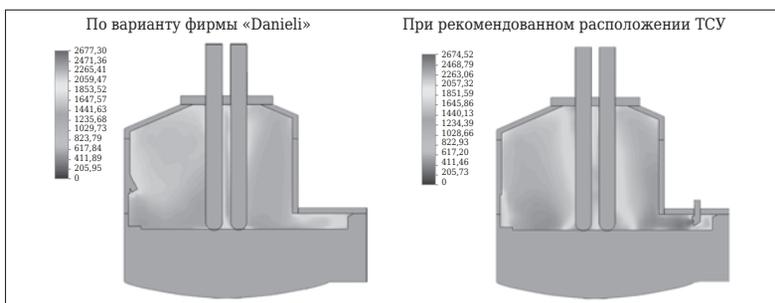


Рис. 2. Поле температур в продольном осевом сечении печи

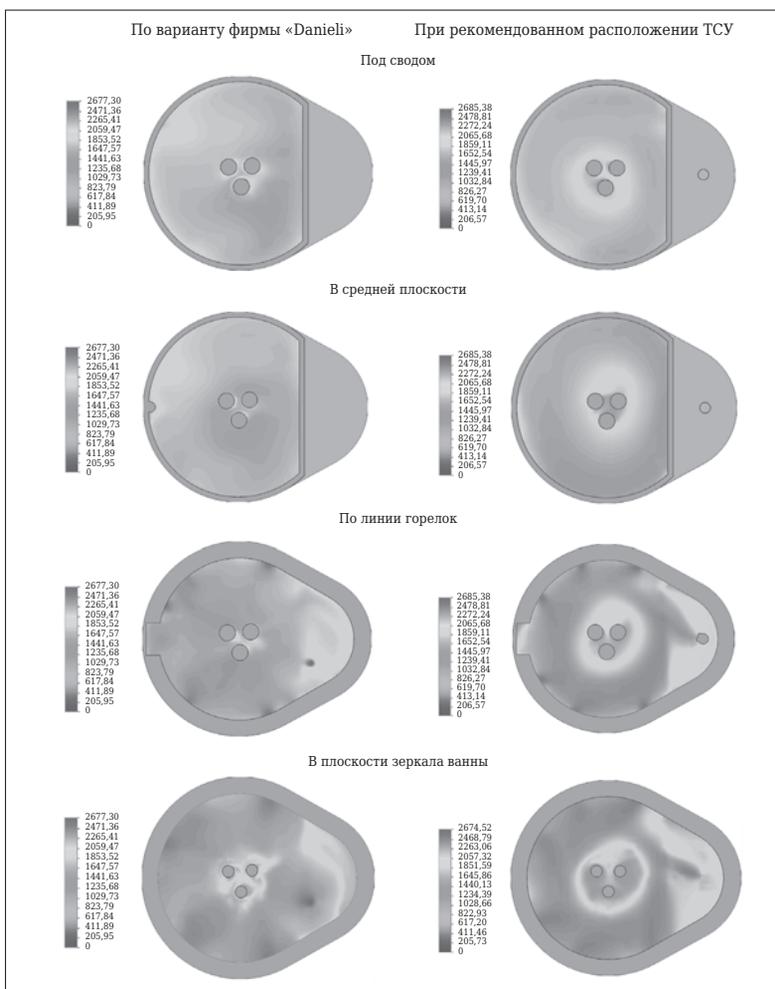


Рис. 3. Поле температур в горизонтальном сечении рабочего пространства

его деформацию и поломку. Направленное действие высокотемпературных газов приводит и к повышенному массообмену продуктов горения (H_2O , CO_2 , O_2) с углеродом электродов.

Существующее расположение (вариант фирмы «Danieli») топливосжигающих устройств (ТСУ) обеспечивает высокотемпературное поле только вблизи зон их установки. Равномерного распределения температур на всей поверхности шихты не наблюдается по объективным причинам. В эркерной зоне и на участках между горелками обнаружены плохо прогреваемые поверхности, тогда как вблизи зон установки горелок происходят перегрев и выгорание шихты. Печь имеет значительные тепловые потери, поскольку наблюдается сосредоточение высоких температур поверхности водоохлаждаемых стен и свода печи.

Тангенциальное расположение горелок, предлагаемое авторами настоящей статьи, изменило траекторию потоков продуктов горения [3] и вместе с тем распределение температур в объеме печи. Горизонтальная циркуляция газов повысила эффективность конвективного теплообмена, способствовала равномерному распределению температур у поверхности шихты и по всей высоте рабочего пространства

(см. рис. 2 и 3). Отмечается заметное снижение температуры в центре печи. Наиболее высокие температуры обеспечиваются в нижней части объема печи, а зона высоких температур распространяется практически на всю поверхность загруженной шихты. Благодаря использованию поворотной горелки улучшается прогрев эркерной зоны печи.

При сопоставлении температурных полей двух вариантов размещения ТСУ видно, что существенно снижается воздействие продуктов горения на электроды. Также уменьшается контакт высокотемпературных газов с поверхностью водоохлаждаемых конструкций печи. Рассредоточенный подвод и организованное движение продуктов горения в печи обеспечивают высокий температурный уровень на поверхности шихты, ее интенсивный нагрев при высоком уровне теплоиспользования.

Следует отметить, что предложенный способ дополнительного нагрева и плавления шихты позволяет без изменения номинальной электрической мощности и при незначительных конструктивных изменениях получить высокую производительность по полупродукту стали, снижение удельного расхода электродов и обеспечить надежную эксплуатацию стеновых панелей и свода.

Библиографический список

1. **Белковский, А. Г.** Современное состояние и тенденции развития технологии производства стали в ДСП и их конструкции / А. Г. Белковский, Я. Л. Кац, М. В. Краснянский // Черная металлургия : Бюл. ин-та «Черметинформация». — 2013. — № 3. — С. 72–78.
2. **Старцев, В. А.** Скрап-карбюраторный процесс при производстве стали в мартеновских печах / В. А. Старцев, Г. В. Воронов, В. И. Лобанов [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2004. — 225 с.
3. **Воронов, Г. В.** Особенности аэродинамики в рабочем пространстве современной дуговой сталеплавильной печи / Г. В. Воронов, М. В. Антропов, О. В. Порох // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 19–21.

Voronov, G. V. Aspects of the aerodynamics in the working space of a modern electric-arc steelmaking

furnace / G. V. Voronov, M. V. Antropov, O. V. Porokh // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 285–287.

4. **Воронов, Г. В.** Газодинамика рабочего пространства современной дуговой сталеплавильной печи / Г. В. Воронов, М. В. Антропов, И. В. Глухов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 23–25.
5. **Гудим, Ю. А.** Производство стали в дуговых печах. Конструкции, технология, материалы : монография / Ю. А. Гудим, И. Ю. Зинуров, А. Д. Киселёв. — Новосибирск : НГТУ, 2010. — 547 с. ■

Получено 03.12.14

© Г. В. Воронов, М. В. Антропов, О. В. Порох,
И. В. Глухов, В. А. Гольцев,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会
The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)
4–7 ноября 2015 г.

www.ccs-cicc.com/CICC-9

г. Гуялинь, Китай

К. т. н. О. А. Белогурова (✉), М. А. Саварина, Т. В. Шарай

ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

УДК 666.762.14+666.762.85]:62-492.3.001.5

ПЛОТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ КАРБИДИЗИРОВАННЫХ ГРАНУЛ

Рассмотрен процесс получения плотных огнеупорных материалов на основе карбидизированных гранул из кианитовой руды. Проведены испытания в многослойной футеровке на экспериментальной установке. Приведены зависимости температуры холодной поверхности футеровки от ее толщины, а также показателей плотности теплового потока и эквивалентного коэффициента теплопроводности от толщины слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала из гранул.

Ключевые слова: карбидизированные гранулы, муллит, карбид кремния, многослойная футеровка, плотность теплового потока, эквивалентный коэффициент теплопроводности.

В настоящее время в промышленную переработку вовлекаются бедные и труднообогатимые руды сложного вещественного состава. Их добыча и обогащение связаны с ростом затрат при снижении извлечения полезных компонентов, а получаемые минеральные концентраты не всегда отвечают техническим условиям и требованиям современной промышленности. В наших работах [1–5] показана возможность использования некондиционного, непластичного природного алюмосиликатного сырья Мурманской области и техногенных отходов для создания ряда материалов. Результаты исследований по карбидизации алюмосиликатной матрицы позволяют предположить, что существует вероятность обеспечить прочность и термостойкость огнеупоров в сочетании с торможением окисления.

Концепция огнеупорного материала на основе гранул из углерода и суглинков была представлена исследователями D. Cölle, C. G. Aneziris, W. Schärfl и S. Dudczig в 2007 г. [6–15]. Суглинки представляли собой природные смеси кварца и глинистых минералов, состоящих из мелких фракций каолиновых микрочастиц и аморфных алюмосиликатных фаз субмикронных размеров. В качестве связки была использована углеродистая смола, которая обладает высокой температурой плавления и образует ориентированные графитоподобные структуры после коксования. Полученные углеродсодержащие алюмосиликатные композиты в зависимости от термообработки характеризуются

плотностью до 2200 кг/м³, открытой пористостью до 20 %, пределом прочности при сжатии выше 30 МПа. Эти материалы опробовали не только в зонах спекания шахтных печей, но и как монолитные и фасонные изделия для металлургической промышленности [6–15].

Цель работы — разработка плотных огнеупоров различных составов на основе карбидизированных гранул из кианитового сырья Мурманской области и исследование этих и ранее полученных материалов в многослойной футеровке.

Карботермические реакции в условиях восстановительной среды для псевдозакрытой системы Al₂O₃–SiO₂–C приводят к образованию SiC. В процессе карбидизации приходится сталкиваться с восстановлением диоксида кремния, присутствующего в качестве как примеси в руде, так и выделившегося в процессе муллитизации. Согласно термодинамическим расчетам возможны реакции SiO₂ с углеродом, приводящие к образованию карбида кремния. На процесс влияют размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя [1–3]. Диффузия SiO в объеме образца способствует переносу кремния по поровому пространству с последующей карбидизацией (SiO + 2C = SiC + CO). Улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходят на поверхности углеродных частиц. При высоком содержании углеродных частиц общая площадь поверхности становится больше, и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает.

При получении ряда муллитосодержащих огнеупоров важное место в процессах формирования структуры принадлежит модифицирующим добавкам, например SiC и отходам производства ферросилиция (ОПФ). Исполь-



О. А. Белогурова

E-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

Таблица 1. Особенности подготовки составов к гранулированию

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
КРУ	Кианитовая руда + углерод	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали
КРУА	Кианитовая руда + углерод + алюминиевая пудра	Кианитовую руду смешивали с частью углерода, алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали, затем вводили остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали

Таблица 2. Этапы подготовки шихты

Шихта	Компоненты	Последовательность операций
1	Гранулы КРУ + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали
2	Гранулы КРУ + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента
3	Гранулы КРУ + алюминиевая пудра	Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали
4	Гранулы КРУА + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали
5	Гранулы КРУА + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента
6	Гранулы КРУА + алюминиевая пудра	Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали

зование в составе шихты ОПФ приводит к их уплотнению и упрочнению за счет реакционного спекания, так как кремний — основная его составляющая — в процессе обжига взаимодействует с монооксидом углерода внутренней восстановительной среды и в качестве продукта реакции получается карбид кремния, упрочняющий матрицу и придающий ей термостойкость. Влияние SiC обусловлено более высокой теплопроводностью, более низким ТКЛР и отсутствием анизотропии ($\lambda = 30 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) по сравнению с муллитом ($\lambda = 3,0 \div 3,5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $\alpha_a = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_c = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 298–1098 К).

Нами показано, что свойства муллитосодержащих материалов могут быть улучшены при

введении в шихту карбидизированных гранул из кианитовой руды и проведения обжига в восстановительных условиях. При получении плотного огнеупора авторы учитывали результаты своих предыдущих исследований процесса грануляции с углеродной составляющей для теплоизоляционных материалов [16–18]. Гранулы из кианитовой руды, углерода и алюминиевой пудры на связке из лигносульфоната (ЛСТ) получали, исходя из последовательности действий, приведенных в табл. 1. Обжигали гранулированный материал в графитовых тиглях при 1350 °С. Поверхностную структуру карбидизированных гранул, полученных после обжига, исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-420 «Zeiss», Германия (рис. 1).

Полученный алюмосиликатнокарбидкремниевый керамический фракционированный материал использовали при получении плотных огнеупоров в составе шихты с отходом производства ферросилиция и крупной фракцией SiC. Особенности подготовки шихты с различными составами гранул приведены в табл. 2. Образцы прессовали под нагрузкой 70 МПа и обжигали в восстановительных условиях при 1450 °С. Некоторые физико-технические характеристики материалов в зависимости от состава шихты показаны на рис. 2.

Проведены испытания полученных огнеупорных материалов в многослойной футеровке

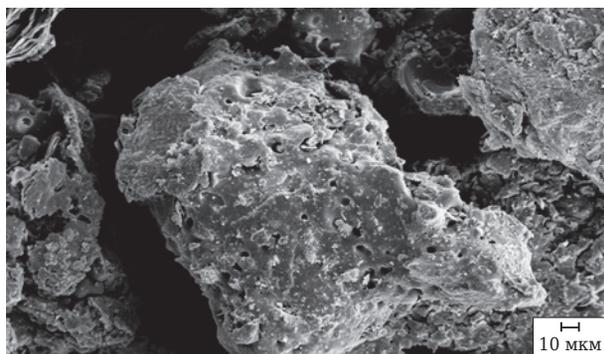


Рис. 1. SEM-микрофотография поверхностной структуры карбидизированных гранул на основе кианитовой руды и углерода

на экспериментальной установке, реализующей модель теплопроводящего «стержня» с минимизированными тепловыми потерями с боковой поверхности. Установка представляет собой печь с вертикальной загрузкой, на выходное отверстие которой последовательно укладываются слои футеровки (огнеупорный, конструкционно-теплоизоляционный и теплоизоляционный). Каждый слой состоит из нескольких частей, которые соединяются между собой огнеупорной смесью. На поверхностях и в середине слоев футеровки устанавливают термодпары, позволяющие фиксировать изменение температуры.

Рассчитаны плотности тепловых потоков и эквивалентные коэффициенты теплопроводности для многослойной футеровки, состоящей из муллитокордиеритового карбидкремнийсодержащего огнеупора и муллитокордиеритового теплоизоляционного материала, керамовермикулита, конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного жаростойкого вермикулитобетона. График зависимости температуры холодной поверхности футеровки T_1 от толщины слоя огнеупора и теплоизоляции показан на рис. 3. Слои на основе конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного жаростойкого вермикулитобетона присутствуют во всех рассматриваемых футеровках.

В многослойных плоских теплоизолирующих ограждениях температура материала на расстоянии δ_i от нагретой поверхности без учета теплопередачи в окружающую среду и без внутренних источников тепла определяется уравнением

$$\frac{T_2 - T_i}{T_1 - T_2} = \frac{R_i}{R_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

где T_1 — температура холодной поверхности; T_2 — температура горячей поверхности; T_i — температура в толще материала на расстоянии δ_i от горячей поверхности; R_i — термическое сопротивление на расстоянии δ_i от горячей поверхности; $R_{\text{общ}}$ — термическое сопротивление всего теплоизолирующего ограждения,

$$R_{\text{общ}} = \sum_i^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \quad (2)$$

где δ — толщина i -го слоя; λ — коэффициент теплопроводности i -го слоя; n — число слоев теплоизолирующего материала с различной теплопроводностью λ_i и соответственной толщиной слоев δ_i .

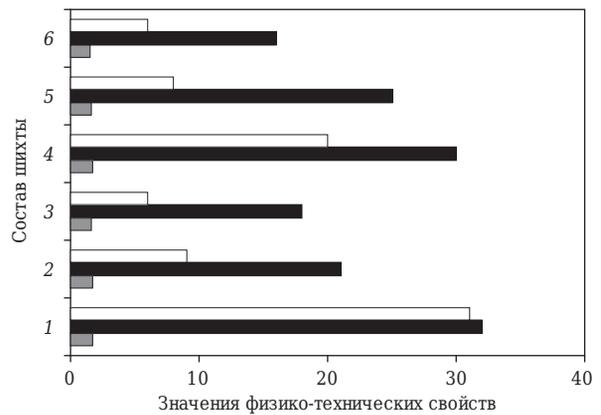


Рис. 2. Влияние состава шихты на свойства материалов: □ — термостойкость, теплосмены; ■ — предел прочности при сжатии, МПа; ■ — кажущаяся плотность, г/см³

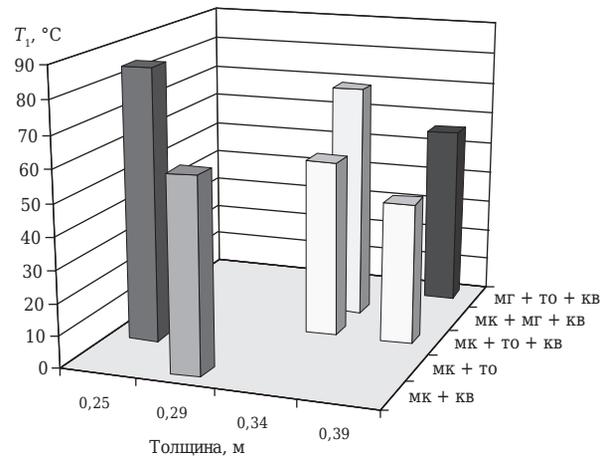


Рис. 3. Влияние толщины слоев многослойной футеровки на температуру холодной поверхности. Материал футеровки из карбидизированных гранул: МК — муллитокордиеритовый; МГ — муллитографитовый; ТО — муллитокордиеритовая теплоизоляция; КВ — керамовермикулит

Уравнение (1) может быть представлено в следующей форме:

$$\frac{T_2 - T_i}{T_2 - T_2} = \frac{R_i(T_1 - T_2)}{T_2 R_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

$$\frac{T_i}{T_2} + \frac{R_i}{T_2 R_{\text{общ}}} = 1. \quad (4)$$

Это уравнение является уравнением прямой в отрезках:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1, \quad (5)$$

где $x = T_i$; $y = R_i$; $a = T_2$; $b = \frac{T_2 R_{\text{общ}}}{T_1 - T_2}$.

Таким образом, температура T_i является линейной функцией термического сопротив-

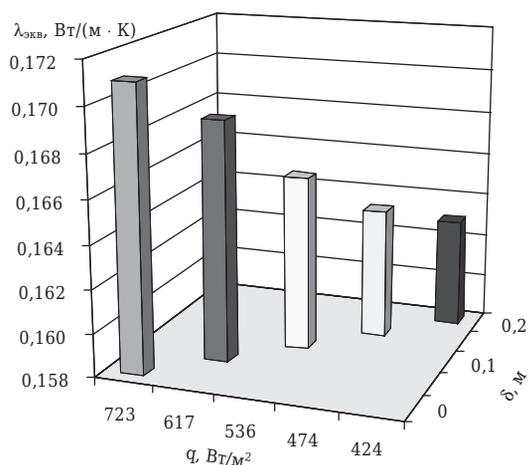


Рис. 4. Влияние толщины δ слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала на основе карбидизированных гранул на плотность теплового потока q и эквивалентный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{экв}}$

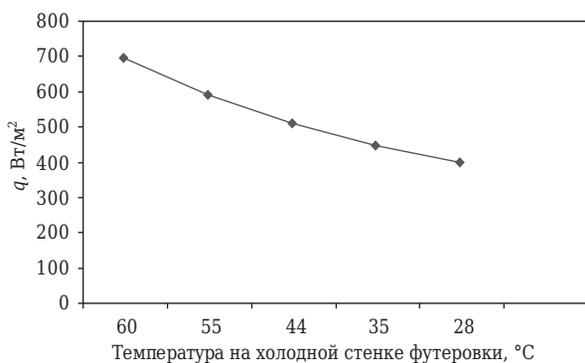


Рис. 5. Влияние плотности теплового потока на температуру холодной стенки футеровки

ления R_i . На этой закономерности построен принцип определения коэффициента теплопроводности в стационарном тепловом потоке. Согласно уравнению теплопроводности Фурье плотность теплового потока пропорциональна разности температур:

$$q = -\lambda \frac{T_1 - T_2}{\delta}, \quad (6)$$

где q — средняя плотность теплового потока, проходящего через образец; δ — толщина слоя теплоизоляции.

Библиографический список

1. Белогурова, О. А. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 48–55.
2. Белогурова, О. А. Фазообразование в модифицированных муллитосодержащих материалах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // IV Международная конференция «Проблемы рационального использо-

Для многослойного материала:

$$q = \frac{t_1 - t_{n+1}}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}}. \quad (7)$$

Из экспериментальных данных определяется эквивалентный коэффициент теплопроводности многослойной стенки $\lambda_{\text{экв}}$:

$$\lambda_{\text{экв}} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}}. \quad (8)$$

Графики зависимости плотности теплового потока и эквивалентных коэффициентов теплопроводности от толщины муллитокордиеритового теплоизоляционного материала в слое футеровки, а также температуры холодной стенки футеровки от плотности теплового потока показаны на рис. 4, 5.

В результате исследования отметим важность того, что:

- технологические разработки регионального научного центра РАН должны быть ориентированы на местные природные ресурсы, поэтому в качестве основных природных компонентов в настоящей работе выбраны кианитовая руда свиты Кейв, ковдорский вермикулит Кольского полуострова;
- использование модифицирующих добавок обеспечивает регулирование процессов фазообразования и формирования микроструктуры, которое позволяет добиться требуемых технических характеристик материалов. В качестве основы проводимых исследований выбрана научная концепция состав – структура – свойства;
- некоторые из полученных огнеупорных материалов опробованы в многослойной футеровке на экспериментальной установке. Рассчитаны плотности теплового потока, термическое сопротивление и эквивалентный коэффициент теплопроводности, как основные показатели высокотемпературных теплоизолирующих ограждений промышленных установок. Приведены их зависимости от толщины футеровки в целом и толщины слоя муллитокордиеритового теплоизоляционного материала из гранул.

вания природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» (6–10 июня 2010, Архангельск). — Архангельск : ГОУ ВПО Архангельский ГТУ, 2010. — С. 161–165.

3. Гришин, Н. Н. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе $Al_2O_3-SiO_2-C$ / Н. Н. Гришин, О. А. Белогурова,

- А. Г. Иванова [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 9–13.
4. Белогурова, О. А. Карботермическое восстановление ставролита / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин, Ю. Н. Нерадовский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 4/5. — С. 87–91.
5. Белогурова, О. А. Термостойкие огнеупоры и высокотемпературные теплоизоляционные материалы из сырья Кольского полуострова / О. А. Белогурова // Север промышленный. — 2011. — № 3. — С. 25–27.
6. Cölle, D. Evaluation of a carbon containing model-granules system based on loomy clay raw materials / D. Cölle, C. G. Aneziris, S. Dudczig // Proc. 49th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2006. — P. 97–99.
7. Cölle, D. Novel aluminosilicate-carbon composites for application in shaft furnaces / D. Cölle, C. G. Aneziris, W. Schärfl, S. Dudczig // Proc. UNITECR 2007, Dresden. — P. 148–151.
8. Schärfl, W. Design and development of aluminosilicate-carbon composites for application in shaft furnaces / W. Schärfl, D. Cölle, C. G. Aneziris, V. Rongos // Proc. UNITECR 2009, Brasilia.
9. Siebert, M. Processing and development of carbon containing aluminosilicate composite materials / M. Siebert, C. G. Aneziris, P. Gehre, W. Schärfl // Proc. 53th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2010. — P. 233–235.
10. Cölle, D. A contribution to the characterization of the «Eisenberger Klebsand» so called «Luting Sand» as an economic resource and a sustainable raw material for refractories / D. Cölle, C. G. Aneziris, J. Werner // Proc. 53th Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. — 2011. — P. 1–3.
11. Aneziris, C. G. Carbon containing castables and more / C. G. Aneziris, S. Dudczig // Advances in science and Technology. — 2010. — Vol. 70. — P. 72–81.
12. Rongos, V. Improved thermal shock performance of Al_2O_3 -C refractories due to nanoscaled additives / V. Rongos, C. G. Aneziris // Ceramics International. — 2011. — Vol. 38, № 2. — P. 919–927.
13. Schärfl, W. Properties and processing of shaped aluminosilicate-carbon composites for application in the shaft furnaces / W. Schärfl, C. G. Aneziris, U. Klippel, V. Rongos // URL: <http://www/ekw-feuerfest.de/date/documents//123425941449247.pdf>.
14. Krause, O. The impact of appropriate mixing treatment on the installation properties of unshaped refractory products / O. Krause, D. Cölle // URL: <http://www/ekw-feuerfest.de/date/documents//126519553793546.pdf>.
15. Cölle, D. New environmentally friendly carbon bonded aluminosilicate Refractories: from concept to application / D. Cölle, M. P. Wiessler, C. G. Aneziris // URL: <http://www/ekw-feuerfest.de/date/documents//1313751771127088.pdf>.
16. Белогурова О. А. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 31–36.
- Belogurova, O. A. Carbided heat insulation materials from kyanite ore / O. A. Belogurova, N. N. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 26–30.
17. Белогурова, О. А. Легковесные муллитокордиритовые материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–77.
18. Белогурова, О. А. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 19–23. ■

Получено 19.12.14

© О. А. Белогурова, М. А. Саварина,
Т. В. Шарай,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

Messe München International

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

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

УДК 546.823'171:54.057

СИНТЕЗ НИТРИДА ТИТАНА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

Предложен метод синтеза нитрида титана азотированием порошка металлического титана азотом в присутствии паров йода и представлены результаты его применения. Показано, что йод значительно снижает энергию активации реакции азотирования. Установлено, что TiN образуется уже при температуре 250 °С. Обнаружено, что размер блоков образующихся кристаллов TiN зависит от температуры. Предложен механизм азотирования.

Ключевые слова: нитрид титана, азотирование, йод, йодный транспорт, параметры кристаллической структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что титан образует с азотом несколько фаз. Установлено, что предельная растворимость азота в α -Ti составляет около 17 ат. %. Обнаружены два нитрида: Ti_2N и TiN, обладающий широкой областью гомогенности. Нижний предел области гомогенности фазы TiN, по оценкам различных авторов, лежит в интервале 10,0–14,8 мас. % ($TiN_{0,4}$ – $TiN_{0,6}$). За верхний предел принимают содержание азота 50 ат. % [1]. Результаты рентгенографических исследований показали, что по мере увеличения содержания азота в области гомогенности TiN изменяется параметр его кристаллической решетки. В литературе встречаются различные зависимости параметра a от соотношения N/Ti. Так, параметр a кристаллической решетки при изменении содержания азота от 0,42 до 1 против стехиометрии возрастает от 0,4212 до 0,4234 нм по данным [1] или от 0,4218 нм до 0,4241 нм по данным [2].

Нитрид титана обладает высокой температурой плавления, хорошей химической стойкостью, проявляет высокую коррозионную стойкость в агрессивных металлических и оксидных расплавах [3]. Основной областью использования TiN является металлургия. Являясь достаточно твердым и износостойким материалом, TiN находит применение в производстве режущего инструмента. Порошки TiN применяют для спекания безвольфрамовых твердых сплавов, его используют в композиционных материалах

на основе кубического нитрида бора. Из TiN предложены сверхпроводящие и термоэлектрические композиции, материалы для радиоэлектроники [4]. Сложную композицию из нитрида титана и хрома рекомендуют в качестве высокоомового сопротивления. Пористый TiN, изготовленный методом порошковой металлургии, используют в качестве нерастворимого анода при электролизе водных растворов солей [5].

Основными методами получения порошков TiN являются азотирование металлического титана и его гидрида; взаимодействие в газовой фазе между $TiCl_4$ и аммиаком или смесями азота и водорода; разложение аминохлоридов титана и других подобных соединений, содержащих титан и азот; восстановление TiO_2 углем или металлами в среде азота. Азотирование металлического титана впервые проведено в 1831 г. Установлено, что до 500 °С азот не действует на титан, поглощение начинается при 500 и при 800 °С развивается энергично с образованием TiN. Полное завершение диффузии с образованием нитрида предельного состава достигается при выдержке 2–4 ч при 1200 °С [1, 6].

В публикациях [7–10] показано, что присутствие паров йода способно значительно снизить температуру химического взаимодействия титана с рядом веществ. Цель настоящей работы — изучить процесс азотирования порошка металлического титана азотом в присутствии паров йода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов в работе были использованы порошок титана с размерами зерен 5–35 мкм, металлический йод и азот высокой чистоты. Предварительные расчеты с помощью программы ThermoCalc показали, что при любой

✉
С. П. Богданов
E-mail: BogdanovSP@mail.ru

температуре в диапазоне 20–1000 °С устойчивой фазой в системе Ti–N является нитрид титана. Таким образом, из термодинамических расчетов следует, что описанные в литературе высокотемпературные (> 800 °С) параметры получения TiN являются следствием не термодинамических, а кинетических ограничений использованных методов. Расчет равновесия в тройной системе Ti–I–N по программе Thermo в диапазоне температур T от 100 до 1000 °С при атмосферном (0,1 МПа) и избыточном (до 1 МПа) давлении P показан на рис. 1. В области избытка титана термодинамическое преимущество имеет йодид титана состава TiI. Изменение температуры и давления влияет на фазовое состояние TiI₄ и равновесное давление паров фаз, но не изменяет общий вид диаграммы.

Эксперименты по азотированию порошка титана проводили в кварцевом реакторе, заполненном азотом. Смесь титана с йодом помещали в реактор, вакуумировали и затем заполняли азотом. Давление атмосферы в холодном реакторе составляло 0,12–0,14 МПа. Затем реактор помещали в печь, предварительно разогретую до заданной температуры. Реактор выдерживали в печи заданное время, поддерживая в нем давление в пределах 0,15–0,18 МПа, затем вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Далее из реактора извлекали продукты реакции. Результаты синтеза анализировали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF.

Предварительные эксперименты без йода показали, что при 600 °С в течение 2 ч азотирования титана азотом не происходит (рис. 2). При 800 °С наблюдается образование нитрида титана состава TiN_{0,3} (карточка 41-1352, картотека JC PDS). Совершенно другой характер взаимодействия наблюдается при добавлении в реактор небольшого количества йода. После загрузки реактора в печь происходит небольшое (0,01–0,02 МПа) кратковременное увеличение давления, которое сменяется резким его снижением. Затем в течение 5–10 мин для поддержания давления в реактор необходимо постоянно подавать азот. Если давление в реакторе не поддерживать, то оно устанавливается ниже 0,1 МПа (образуется вакуум). Через 10–15 мин процесс азотирования завершается. Как видно из рис. 3, в результате реакции уже через 20 мин образуется нитрид титана состава TiN (карточка 87-632) со следами Ti₂N (карточка 76-198).

Для изучения влияния температуры на процесс азотирования была проведена серия экспериментов. Во время всех опытов этой серии реактор выдерживали при постоянной темпе-

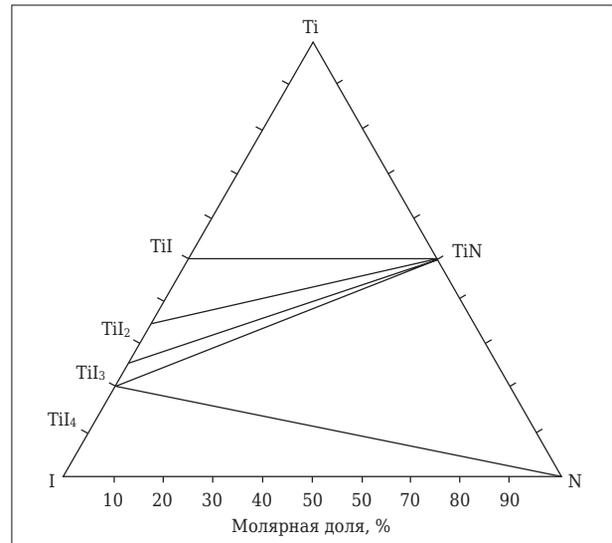


Рис. 1. Тройная диаграмма системы Ti–I–N ($T = 100 \div 1000$ °С, $P = 0,1 \div 0,2$ МПа)

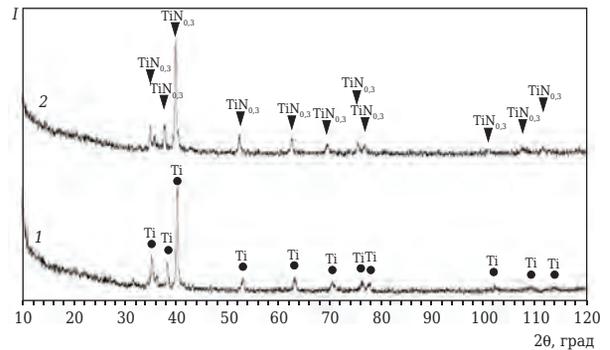


Рис. 2. Спектры продуктов взаимодействия Ti с азотом за 2 ч (без йода): 1 — $T = 600$ °С; 2 — $T = 800$ °С

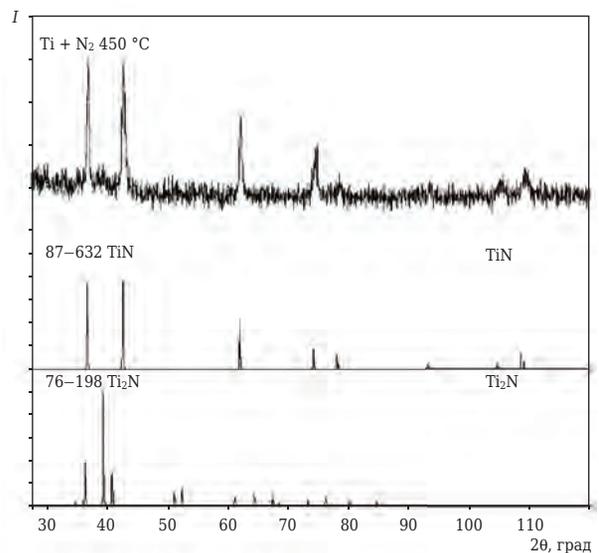


Рис. 3. Сравнение спектра продукта взаимодействия титана с азотом в присутствии йода (время 20 мин, температура 450 °С) со спектрами нитрида титана состава Ti₂N (нижний спектр) и TiN (средний спектр)

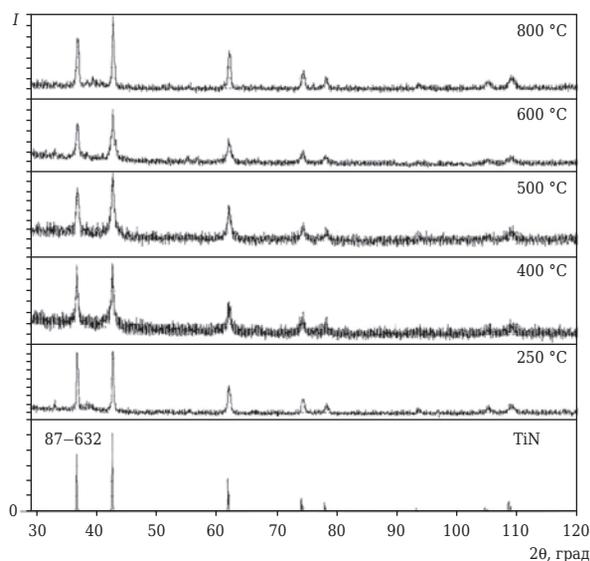


Рис. 4. Сравнение спектра нитрида титана TiN (нижний спектр) со спектрами продуктов взаимодействия титана с азотом в присутствии йода при различной температуре (указана на кривых)

ратуре в течение 2 ч. Температура экспериментов составляла 250, 400, 500, 600 и 800 °C. На рис. 4 показаны рентгенограммы продуктов, полученных в этих экспериментах. Видно, что нитрид состава TiN образуется уже при 250 °C. Следует отметить, что при различных температурах синтеза ширина рефлексов изменяется, т. е. структура продукта различается.

Параметры кристаллической структуры полученного нитрида титана изучали, используя методику расчета размера блоков *L* и параметра кристаллической решетки *a* [11, 12]. Как видно из таблицы, параметр *a* для всех образцов приблизительно равен и соответствует параметру кристаллической решетки нитрида титана (исходя из различных литературных источников) составов TiN_{0,6}–TiN. Наблюдается изменение размера блоков (областей когерентного рассеяния) порошков, полученных при различной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

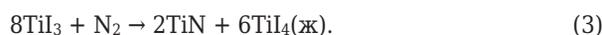
По результатам работы можно представить следующий механизм азотирования титана в присутствии паров йода. Нагреваясь, йод возгоняется и переходит в газовую фазу, поднимая общее давление в реакторе вместе с разогревающимся азотом. Реакция между йодом и титаном может протекать уже при комнатной температуре [13], но активно титан вступает в реакцию с йодом при температуре около 200 °C. По данным [13], взаимодействие происходит по реакции



Параметры кристаллической структуры нитрида титана, полученного при различной температуре

Температура синтеза, °C	Параметры кристаллической структуры	
	<i>a</i> , нм	<i>L</i> , нм
250	0,42289	120
400	0,42290	37
500	0,42288	29
600	0,42290	48
800	0,42306	58

Выше 200 °C тетраидрид начинает исчезать, так как он реагирует с избытком титана с образованием низших йодидов [13]. До 377 °C TiI₄ представляет собой жидкость [13]. Вероятно, он сосредоточен в виде пленки или капель на поверхности частиц металла. В интервале 250–377 °C происходит взаимодействие с азотом с образованием нитрида титана, так как во время всех экспериментов наблюдалось резкое снижение давления в аппарате из-за расхода азота на реакцию. Поскольку реакция между TiI₄ и азотом, исходя из термодинамических расчетов, невозможна, происходит азотирование TiI₃ и/или других низших йодидов. Тогда взаимодействие можно разбить на следующие стадии:



Таким образом, с азотом вступает в реакцию TiI₃, который, скорее всего, растворен в жидком TiI₄. Такой процесс существенно снижает кинетический фактор, имеющий место при азотировании твердого титана, где требуется диффузия атомов азота в кристаллической решетке металла. В результате этого наблюдается образование кристаллов нитрида титана уже при 250 °C, т. е. при значительно более низкой температуре, чем в твердофазном синтезе.

По мере кристаллизации нитрида титана жидкость обедняется титаном и в ней может раствориться новая порция титана по реакции (2). В результате этого процесс может идти до полного азотирования титана, не связанного в йодид. Кристаллическая структура образованного материала хорошо сформирована, блоки имеют достаточно большие размеры (120 нм). Так как реакция проходит на поверхности металла, то частицы образующегося нитрида титана имеют размер, который соизмерим с размером частиц порошка исходного титана.

Выше 377 °С происходит испарение йодида титана [13].

Автор публикации [13] описывает возможные превращения TiI_4 при температуре выше 200 °С. Пары йодида титана, реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием нелегучего TiI_3 , а затем TiI_2 . При 470 °С TiI_2 начинает испаряться и диспропорционировать по схеме



Возможность выделения титана выше 500 °С подтверждена в работах [14, 15]. Тогда при возросшей температуре в реакторе возможно азотирование как выделяющегося по реакции (4) титана, так и паров йодида TiI_2 :



Это приводит к образованию мелкокристаллического порошка TiN с дефектной структурой. Повышение температуры обуславливает как ускорение реакции азотирования, так и перекристаллизацию образовавшегося нитрида титана. Вероятно, что реакции (5) и (6) могут конкурировать как между собой, так и с реакцией азотирования обновленной активной поверхностью металлического титана. Тогда образующиеся частицы нитрида титана долж-

ны обладать различной структурой и дисперсностью.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что йод, снижая энергию активации реакции азотирования, по сути, играет роль катализатора процесса. Применение йода позволяет получать порошок TiN при значительно меньшей температуре и с большей скоростью, чем без него. Измеренные значения параметра кристаллической решетки синтезированного материала могут быть связаны с некоторым недостатком азота по отношению к стехиометрическому составу. Возможно, содержание азота в полученном нитриде титана соответствует составу $TiN_{0,9}$, если использовать зависимость параметра кристаллической решетки от состава, приведенную в публикации [1], или составу $TiN_{0,6}$, если использовать зависимость параметра кристаллической решетки от состава, приведенную в публикации [2].

Метод не требует сложной аппаратуры и может быть реализован как промышленный способ производства порошка TiN . Дальнейшее развитие метода синтеза TiN в присутствии йода может быть нацелено на создание условий для протекания гомогенного (газ–газ) процесса, в результате которого образуются нанопорошки, или на реализацию метода VLS для выращивания нитевидных кристаллов.

Библиографический список

1. **Самсонов, Г. В.** Нитриды / Г. В. Самсонов. — Киев : Наукова думка, 1969. — 352 с.
2. **Тот, Л.** Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот. — М. : Мир, 1974. — 294 с.
3. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. — М. : Металлургия, 1976. — 560 с.
4. **Третьяков, Ю. Ю.** Плазмохимические реакции и процессы / Ю. Ю. Третьяков. — М. : Наука, 1977. — 320 с.
5. **Самсонов, Г. В.** Получение и методы анализа нитридов / Г. В. Самсонов, О. П. Кулик, В. С. Полищук. — Киев : Наукова думка, 1978. — 318 с.
6. **Гнесин, Г. Г.** Керамические инструментальные материалы / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь [и др.] // Киев : Техника, 1991. — 388 с.
7. **Yin, Xiaowei.** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / Xiaowei Yin, I. Gotman, L. Klinger, E. Y. Gutman // Materials Science and Engineering, A. — 2005. — № 396. — P. 107–114.
8. **Богданов, С. П.** Интенсификация твердофазных реакций методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, №4. — С. 638–642.
9. **Богданов, С. П.** Синтез твердых растворов в двойных металлических системах методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, №4. — С. 643–648.
10. **Bogdanov, S. P.** Iodide transport — method of synthesis of inorganic materials / S. P. Bogdanov // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, №1. — P. 1–8.
11. **Ковба, Л. М.** Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1969. — 160 с.
12. **Богданов, С. П.** Влияние примеси бора на кристаллическую структуру cBN / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2008. — Т. 34, №2. — С. 281–288.
13. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М. : Металлургия, 1968. — 524 с.
14. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, №2. — С. 229–237.
15. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // Изв. СПбГТИ (ТУ). — 2012. — № 16 (42). — С. 24–28. ■

Получено 26.03.15
© С. П. Богданов, 2015 г.

К. Т. Н. Ю. Г. Трифонов¹ (✉), Д. Е. Кузнецова¹, К. Х. Н. Г. А. Досовицкий¹,
К. Т. Н. А. Ю. Омаров², Р. А. Новосёлов², К. Т. Н. В. П. Тарасовский³

¹ ФГУП ИРЕА «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

³ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 661.143:622.375]:54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

Представлены результаты исследования механических и люминесцентных свойств образцов керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием ($Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$). Образцы были изготовлены из наноструктурированного порошка с размером первичных частиц порядка 50 нм, полученного методом соосаждения, путем его прессования и спекания.

Ключевые слова: люминесцентная керамика, алюмоиттриевый гранат, легированный церием (YAG:Ce), фотолюминесценция, микротвердость, ударная вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоиттриевый гранат, активированный церием ($Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, YAG:Ce), является основой наиболее распространенных люминофоров для получения белого света в твердотельных источниках освещения [1–3]. Он обладает полосой фотовозбуждения с максимумом при 460–470 нм, совпадающим с максимумом излучения наиболее распространенных синих светодиодов на основе (In,Ga)N. Максимум полосы фотолюминесценции YAG:Ce наблюдается при длине волны 530 нм, составов $Gd_aY_{3-a-x}Ce_xAl_5O_{12}$ при длине волны до 565 нм [4–6]. В последнее время развивается направление так называемых керамических люминофоров, не требующих для нанесения на поверхность светодиода органического связующего, деградация которого ведет к ухудшению характеристик светодиода [7–10]. Для получения высокоплотной керамики в настоящее время используют наноструктурированные порошки. Одним из наиболее технологичных методов получения наноструктурированных порошков алюмоиттриевого граната является метод совместного осаждения из водных растворов [11, 12].

Для практического использования люминесцентной керамики на основе YAG:Ce важными па-

раметрами являются ее микротвердость и ударная вязкость, обуславливающие устойчивость керамики к царапинам и раскалыванию при ударах в условиях производства и при эксплуатации. Керамика из нелегированного алюмоиттриевого граната рассматривалась в качестве перспективного конструкционного материала благодаря ее высокой высокотемпературной прочности [13–16]. Однако сведений, касающихся исследования механических свойств керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием, авторами не обнаружено. Предлагаемая работа посвящена получению плотной керамики YAG:Ce и определению ее люминесцентных свойств, предела прочности при ударном изгибе (ударной вязкости) и микротвердости.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных соединений были использованы оксид иттрия чистотой 99,99 %, нитрат алюминия квалификации ч. д. а., подвергнутый дополнительной очистке, и нитрат церия квалификации ч. д. а. Анализ примесного состава оксида иттрия и нитрата алюминия проводили методами масс-спектрометрии с ионизацией индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Elan DRC-e (PerkinElmer, США) и атомно-эмиссионной спектроскопии с ионизацией индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

Порошок получали методом соосаждения из водного раствора. Для этого рассчитанные коли-



Ю. Г. Трифонов
E-mail: xrixx@mail.ru

чества нитратов алюминия и церия растворяли в воде, оксида иттрия — в азотной кислоте квалификации х. ч. Далее растворы смешивали для получения стехиометрического соотношения катионов $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$ и разбавляли водой до общей концентрации катионов в растворе 1 моль/л. Полученный раствор добавляли к раствору гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 концентрации 2 моль/л со скоростью 120 мл/мин. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, затем последовательно промывали водой и изопропиловым спиртом, сушили при 100 °С в сушильном шкафу в течение 8 ч. Далее осадок измельчали в ударно-ножевой мельнице и прокачивали в муфельной печи 2 ч при 1000 °С.

Полученный порошок протирали через сито из полиамидной ткани с размером ячейки 60 мкм, тщательно перемешивали с 7%-ным водным раствором поливинилового спирта (ПВС, марка 11/2, ГОСТ 10779) в пропорции 80 мл раствора на 45 г сухого порошка и сушили в конвекционном сушильном шкафу при 170 °С до постоянной массы при регулярном перемешивании для равномерного распределения ПВС. Полученную массу растирали в фарфоровой ступке и далее из нее на прессе МП-50 компактировали балки размерами 10×10×75 мм массой 11 г. Прессование проводили в следующем режиме: 1 — приложение нагрузки 2,7 т; 2 — полное снятие нагрузки; 3 — приложение нагрузки 8,5 т; 4 — полное снятие нагрузки; 5 — медленная равномерная выпрессовка. Скорость приложения нагрузки 4,5 МПа/с, давление прессования 110 МПа. Пресс-формы перед каждым прессованием смазывали олеиновой кислотой. По аналогичной методике готовили компакты в форме таблеток диаметром 30 и толщиной 1 мм. Органическую связку (ПВС) выжигали при 300 °С в течение 8 ч до достижения постоянной массы образцов. Образцы спекали в камерной печи при 1600 °С в течение 2 ч со скоростью нагрева 350 °С/ч и охлаждали при свободном остывании с печью до 150 °С.

Фазовый состав порошка и керамики определяли методом рентгеновской дифракции на приборе eMMA (GBC Scientific Equipment, Австралия), микроструктуру порошков и керамики — методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SU-1510 (Hitachi High-Technologies), распределение по размерам частиц порошка — методом лазерной дифракции на приборе «Mastersizer 2000» (Malvern Instruments). Предел прочности при ударном изгибе (ударную вязкость) оценивали на маятниковом копре НИТ 50Р (Zwick Co.) на призматических образцах размерами 8×8×50 мм (после спекания). Расстояние между опорами

36 мм, скорость движения ударного диска копра 4–5 м/с. Прочность характеризовали работой, совершаемой ножом маятникового копра для разрушения образца. Микротвердость образцов определяли на автоматическом твердомере 251 VRSD (Affri) по методике Виккерса с применением алмазной пирамиды с углом в основании 136° при нагрузке 980 Н (100 кгс), прикладываемой в течение 15 с. Все испытания проводили при комнатной температуре (20–22 °С). Люминесцентные характеристики образцов керамики определяли с помощью спектрофлюориметра «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и микроструктура порошков и керамики YAG:Ce

Поскольку вариации в составе керамики могут влиять на ее как люминесцентные [17], так и механические свойства [18], был определен примесный состав сырья — исходных растворов нитратов иттрия и алюминия, использованных для синтеза порошка (табл. 1); результаты приведены в массовых долях ppm (1 мас. ppm = $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %), принятых при указании содержания микропримесей. Содержание примесей указано в пересчете на содержание примеси в соответствующем оксиде (Y_2O_3 и Al_2O_3). В табл. 1 указаны методы определения примеси каждого из элементов. Относительная погрешность определения содержания примесей находится в пределах 30 %. Есть вероятность перекрестного загрязнения реактивов элементами Y, Al, Ce. Видно, что сумма примесей редкоземельных металлов (La–Lu) в сырье не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, сумма примесей 3d-металлов не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %, а сумма примесей щелочных и щелочноземельных металлов находится в пределах от $2 \cdot 10^{-2}$ мас. % для раствора $Y(NO_3)_3$ до 0,1 мас. % для раствора $Al(NO_3)_3$ главным образом за счет примеси натрия, привносимой в ходе дополнительной очистки нитрата алюминия от примесей 3d-металлов.

Полученный порошок состоял из первичных частиц размерами около 50 нм (рис. 1, з), собранных в агломераты размерами 1–100 мкм, медианный размер в весовом распределении 17 мкм (рис. 1, а–в). Фазовый состав порошка соответствовал алюмоиттриевому гранату с небольшим содержанием Y_2O_3 ; большая полуширина линий на дифрактограмме указывает на низкую степень кристалличности частиц порошка (рис. 2).

Полученные в результате спекания керамические образцы имели ярко-желтый цвет, глад-

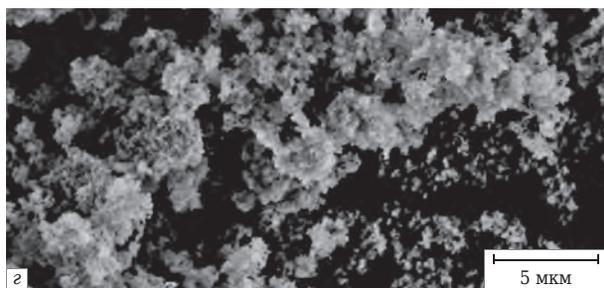
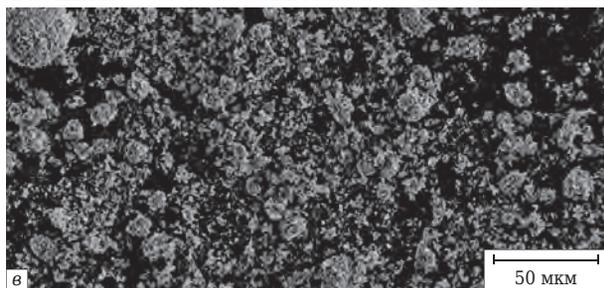
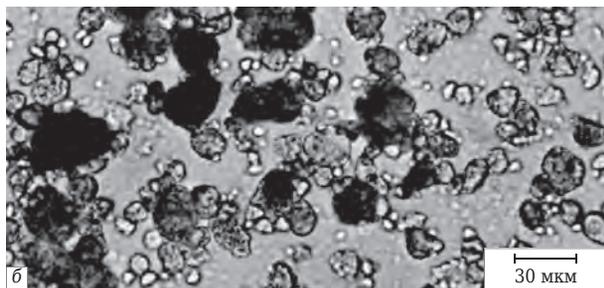
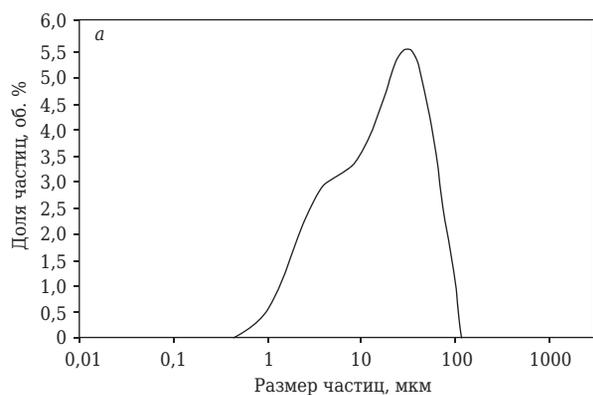


Рис. 1. Данные о микроструктуре порошка YAG:Ce — результаты измерения размеров частиц методом лазерной дифракции (а), изображения оптической микроскопии (б) и сканирующей электронной (в, г)

кую матовую плотноспеченную поверхность и содержали единственную фазу — алюмоиттриевый гранат (см. рис. 2). Линейная усадка вдоль направления наибольшей стороны образца составила 39 %, объемная усадка 73 %. Плотность образцов 4,2 г/см³, что составляет 92 % теоретической плотности алюмоиттриевого граната (4,55 г/см³). Из изображения скола керамического образца можно определить размер зерна, который составляет 1–2 мкм (рис. 3, а). Можно различить поры размерами 0,3–0,5 мкм. Поры распределены в образце не-

Таблица 1. Содержание примесей в растворах нитратов Y и Al, использованных для синтеза порошка

Элемент	Метод	Содержание примеси, 1 · 10 ⁻⁴ мас. % (мас. ppm)	
		в растворе Y(NO ₃) ₃	в растворе Al(NO ₃) ₃
Li	ИСП-МС	0,2	0,8
Na	ИСП-МС	14,7	550,5
K	ИСП-АЭС	14,6	20,5
Mg	ИСП-АЭС	7,5	8,8
Ca	ИСП-АЭС	117,0	36,0
Sr	ИСП-МС	0,1	0,2
Ba	ИСП-МС	< 0,1	4,9
Al	ИСП-МС	2,3	Основа
Si	ИСП-МС	4,0	< 0,1
Ti	ИСП-АЭС	1,4	0,5
V	ИСП-АЭС	1,2	0,4
Cr	ИСП-МС	0,6	5,1
Mn	ИСП-АЭС	0,2	< 0,1
Fe	ИСП-АЭС	5,9	8,6
Co	ИСП-МС	0,0	< 0,1
Ni	ИСП-МС	0,3	< 0,1
Cu	ИСП-МС	0,1	< 0,1
Zn	ИСП-МС	< 0,1	3,1
Y	ИСП-МС	Основа	4,5
Zr	ИСП-МС	0,2	0,3
La	ИСП-МС	< 0,1	0,1
Ce	ИСП-МС	< 0,1	1,4
Pr	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Nd	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Sm	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Eu	ИСП-МС	< 0,1	0,5
Gd	ИСП-МС	0,4	0,0
Tb	ИСП-МС	0,1	0,2
Dy	ИСП-МС	1,3	< 0,1
Ho	ИСП-МС	0,7	< 0,1
Er	ИСП-МС	1,5	< 0,1
Tm	ИСП-МС	0,2	< 0,1
Yb	ИСП-МС	0,6	< 0,1
Lu	ИСП-МС	0,1	0,3

равномерно, что, по всей видимости, вызвано некоторой неоднородностью прессовки, которую можно различить на изображении скола спрессованного компакта (рис. 3, б).

Люминесцентные свойства керамики

Полученная керамика может быть охарактеризована как светопропускающая. Не являясь прозрачной, она позволяет различить сквозь пластину толщиной около 1 мм контуры приложенного вплотную предмета. При просвечивании керамика создает сильное диффузное рассеяние, однако значительное количество

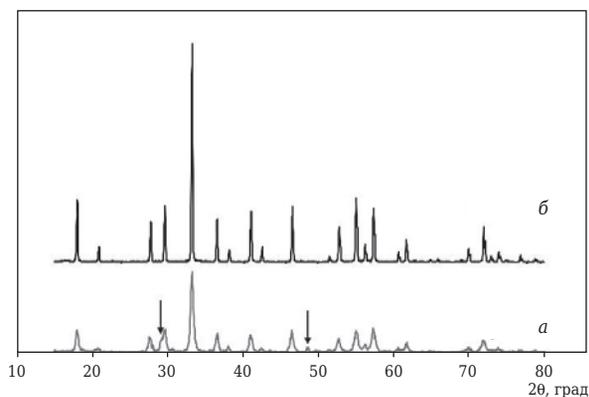


Рис. 2. Дифрактограммы порошка (а) и керамики (б) YAG:Ce; стрелками показаны линии Y_2O_3

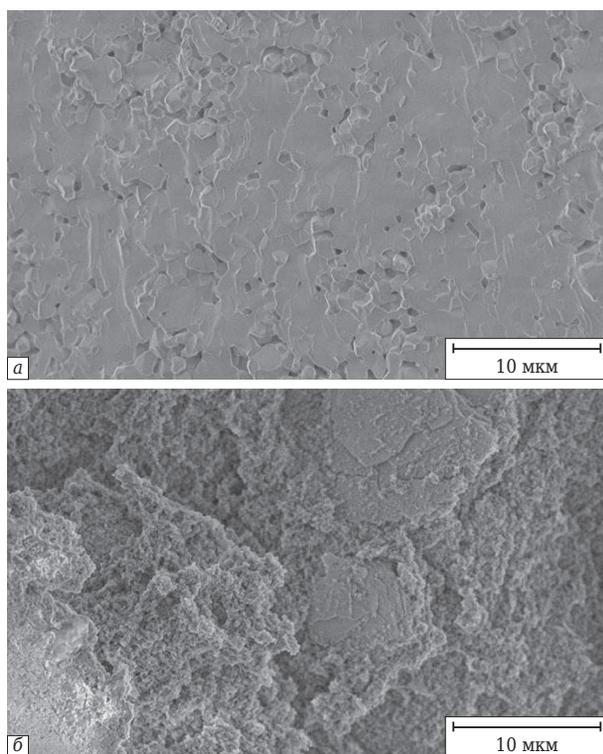


Рис. 3. Изображения спеченной керамики (а) и компакта (б) с применением сканирующей электронной микроскопии

света проходит сквозь керамику (рис. 4). Спектр фотовозбуждения имеет интенсивную широкую полосу при длине волн 420–520 нм, характерную для YAG:Ce, с максимумом при длине волны 470 нм. Спектр фотолюминесценции при съемке на отражение и возбуждении монохроматическим излучением с длиной волны 470 и 455 нм, полученным в спектрофлуориметре из спектра ксеноновой лампы, имеет максимум при длине волны 538 нм (рис. 5, а). При съемке на пропускание и возбуждении фотолюминесценции светодиодом с максимумом излучения при длине волны 455 нм максимум спектра

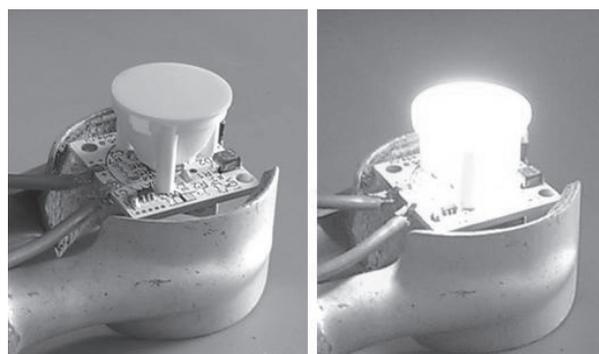


Рис. 4. Фотография керамической пластины, просвечиваемой синим светодиодом с длиной волны излучения 455 нм

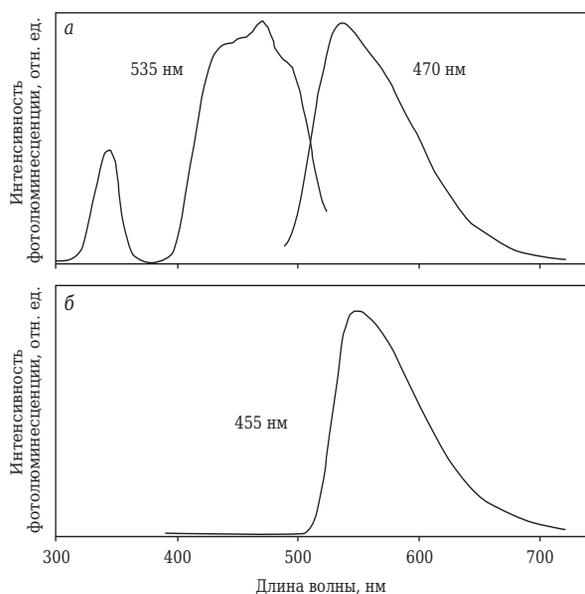


Рис. 5. Спектр фотовозбуждения (при регистрации длины волны 535 нм) и фотолюминесценции (при возбуждении длиной волны 470 нм) керамики YAG:Ce, (а, съемка на отражение); спектр излучения пластины из керамики YAG:Ce при возбуждении синим светодиодом с длиной волны 455 нм (б, съемка на пропускание)

фотолюминесценции керамики смещается в сторону больших длин волн — до 450 нм (рис. 5, б).

Механические свойства керамики

Микротвердость образцов спеченной керамики $HV\ 440$. Данные, зафиксированные при исследовании образцов на маятниковом копре, приведены в табл. 2. Результаты ударного испытания представлены как отношение работы разрушения образца (A , Н·м) к площади его поперечного сечения (S , m^2), т. е. A/S (Дж/ m^2). Средняя ударная вязкость испытуемой керамики YAG:Ce составила 4,1 кДж/ m^2 .

Микротвердость и ударная вязкость керамики характеризуют ее устойчивость к ца-

Таблица 2. Измеренные механические характеристики образцов керамики YAG:Ce

Номер образца	Работа разрушения, Н·м	Ударная вязкость, кДж/м ²
1	0,21	3,7
2	0,25	4,3
3	0,24	4,4

рапинам и раскалыванию при ударах соответственно, а эти параметры, в свою очередь, определяют удобство работы с керамическими пластинами, используемыми в качестве люминофоров. Для наглядности можно сопоставить характеристики исследованной керамики с прочностными характеристиками широко используемых для оптических применений материалов. Так, ударная вязкость полученной керамики близка к аналогичному значению для конструкционной алюмооксидной керамики из Al₂O₃ чистотой 96 % (имеет ударную вязкость 4,1 кДж/м² [19]) и в 2–3 раза превышает ударную вязкость наиболее широко используемых силикатных стекол (1,5–2,0 кДж/м² [20]). Измеренная микротвердость керамики уступает приводимым в литературе значениям для стекол (5,4–5,8 ГПа для листового и 9–10 ГПа для кварцевого стекла [20]). Однако проведенные авторами измерения микротвердости листового стекла дали значение 4,0 ГПа. Кроме того, полученная керамика с легкостью царапала как листовое, так и кварцевое стекло и, в свою очередь, не царапалась ими. Различие экспериментальных результатов и литературных данных, по-видимому, связано с большой нагрузкой — 9800 Н, использованной при измерении микротвердости в настоящей работе.

Библиографический список

1. **Schotter, P.** Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schotter, R. Schmidt, J. Schneider // Appl. Phys. — 1997. — А 64 (4). — P. 417.
2. **Baur, J.** Festkörperprobleme white light emitting diodes / J. Baur, P. Schotter, J. Schneider // Adv. Solid State Phys. — 1998. — № 37. — P. 67.
3. **Thomas, J.** Materials for phosphor-converted LEDs / J. Thomas // Luminescence, From Theory to Applications. — 2008. — P. 179–190.
4. **Pan, Y. X.** Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce / Y. X. Pan, W. Wang, G. K. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — № 488. — P. 638–642.
5. **Yuexiao, P.** Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods / P. Yuexiao, Wu Mingmei, Su Qiang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2004. — № 65. — P. 845–850.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная в ходе работы люминесцентная керамика продемонстрировала яркую желтую фотолюминесценцию с максимумом при длине волны 550 нм при возбуждении проходящим светом синего светодиода с длиной волны 455 нм. При этом механические характеристики такой керамики (микротвердость HV 440 и ударная вязкость 4,1 кДж/м²) сопоставимы с аналогичными характеристиками широко используемых в оптике материалов. Механические характеристики, по-видимому, не должны являться ограничением при промышленном использовании керамики YAG:Ce в качестве люминофорного слоя. В то же время можно сделать вывод, что прессование по приведенной методике не является оптимальным способом компактирования такого типа керамики. Вероятно, применение для ее получения методов шликерного или инжекционного литья позволит получить керамику с большей однородностью.

* * *

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ФГУП ИРЕА за возможность использования оборудования ЦКП при выполнении данной работы.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.576.21.0006 от 17 июня 2014 года (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0006).

6. **Kottaisamy, M. P.** Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. P. Kottaisamy, J. Thiyagarajan, J. Mishra [et al.] // Materials Research Bulletin. — 2008. — № 43. — P. 1657–1663.
7. **Nishiura, Sh.** Transparent Ce³⁺:GdYAG ceramic phosphors for white LED / Sh. Nishiura, T. Setsuhisa, K. Fujioka [et al.] // Proc. of SPIE. — Vol. 7934.
8. **Nishiura, S.** Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, Y. Tanabe, K. Fujioka [et al.] // Optical Materials. — 2011. — № 33. — P. 688–691.
9. **Nishiura, S.** Preparation and optical properties of transparent Ce:YAG ceramics for high power white LED / S. Nishiura, Y. Tanabe, K. Fujioka [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2009. — № 1. — P. 1–5.
10. **Raukas, M.** Ceramic phosphors for light conversion in LEDs / M. Raukas, J. Kelso, Y. Zheng [et al.] // ECS

J. Solid State Sci. Technol. — 2013. — Vol. 2, № 2. — P. R3168–R3176.

11. **Ji-Guang, Li.** Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / *Li Ji-Guang, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2000. — № 20. — P. 2395–2405.

12. **Ji-Guang, Li.** Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives / *Li Ji-Guang, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — № 83. — P. 961–963.

13. **Keller, K.** Processing and mechanical properties of polycrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (yttrium aluminum garnet) / *K. Keller, T. Mah, T. A. Parthasarathy* // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1990. — № 11 (7–8). — P. 1122–1133.

14. **Corman, G. S.** High-temperature creep of some single crystal oxides / *G. S. Corman* // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1991. — № 12 (9–10). — P. 1745–1766.

15. **Parthasarathy, T. A.** High-temperature deformation behavior of polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) / *T. A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller* // Ceram. Eng. Sci. — 1991. — № 12 (9–10). — P. 1767–1773.

16. **Parthasarathy, T. A.** Creep mechanism of polycrystalline yttrium aluminum garnet / *T. A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — № 75. — P. 1756–1759.

17. **Blasse, B. K.** Grabmaier luminescent materials / *B. K. Blasse*. — Heidelberg : Springer Verlag, 1994. — 232 p.

18. **Barry, C. C.** Ceramic materials — science and engineering / *C. C. Barry, N. M. Grant*. — Heidelberg : Springer Verlag, 2007. — 716 p.

19. **Трифонов, Ю. Г.** Структура и свойства керамических материалов из химически диспергируемых литийсодержащих алюминиевых сплавов : дис. ... канд. техн. наук / Юрий Геннадьевич Трифонов. — М., 2013. — 110 с.

20. **Павлушкин, Н. М.** Химическая технология стекла и ситаллов / *Н. М. Павлушкин*. — М. : Стройиздат, 1983. — 429 с. ■

Получено 27.10.14

© Ю. Г. Трифонов, Д. Е. Кузнецова,

Г. А. Досовицкий, А. Ю. Омаров,

Р. А. Новосёлов, В. П. Тарасовский, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress
UNITECR
2015 VIENNA · AUSTRIA
 SEPTEMBER 15–18

Unified International Technical
 Conference on Refractories

Partnership in Materials
 and Technology

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

15–18 сентября 2015 г.

г. Вена, Австрия

Темы:

- Огнеупоры для промышленности, *A. Buhr*
- Сырье и переработка, *W. Schönwelski*
- Достижения в области производства, контроля и применения огнеупоров, *P. Tassot*
- Тесты, испытание оборудования и стандартизация, *O. Krause*
- Инновационные материалы и технологии, *B. Buchberger*
- Фундаментальная наука об огнеупорах, *Ch. G. Aneziris*
- Огнеупорный инжиниринг — проектирование, моделирование и модернизация, *H. Harmuth*
- Окружающая среда и устойчивое развитие, *F. Maier*
- Образование, *P. Quirnbach*
- Экономические и политические проблемы, *Ch. Dannert*

www.unitecr2015.org



**UNITECR 2015 пройдет одновременно
с 58-м Международным коллоквиумом
по огнеупорам.**

К. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**¹, д. т. н. **В. З. Абдрахимов**² (✉),
 К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**³, **А. В. Колпаков**²

¹ *Казахско-русский международный университет, г. Актобе, Казахстан*

² *ФГБОУ ВПО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия*

³ *ФГБОУ ВПО «Самарский государственный национальный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия*

УДК 666.774.017:519.87

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al_2O_3 НА КИСЛОТОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КИСЛОТОУПОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕГРЕССИОННОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Исследована зависимость влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров. В настоящей работе использовали регрессионный анализ, который является основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

Ключевые слова: *кислотоупоры, каолиновая глина, отработанный катализатор, регрессионный анализ, кислотостойкость, термостойкость.*

Кислотоупорные керамические материалы имеют плотную структуру. Они обладают высокой прочностью, стойкостью к истиранию, к воздействию кислот и газов [1]. Потребность различных отраслей промышленности в кислотоупорах вынуждает ориентироваться при их выпуске на наиболее доступное сырье [1]. В настоящее время некоторый опыт использования техногенного сырья имеется в технологии строительных материалов, однако объемы его использования для этих целей невелики.

Несмотря на то что при исследовании кислотостойких керамических изделий проведен значительный объем работ, механизм их кислотостойкости изучен недостаточно. Одним из важных показателей кислотоупоров является термостойкость, которая во многом обуславливает долговечность их службы. Термостойкость определяется способностью материала выдерживать без разрушения либо потери прочности резкие колебания температуры. Однако единого показателя, количественно характеризующего термостойкость всех керамических материалов, не существует.

В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали каолиновую глину Чапаевского месторождения следующего минерального состава, мас. %: каолинит 45–50, полевой шпат 20–30, кварц 10–20, кальцит 2–4, оксиды железа 1–3, органические примеси (гумусовые вещества) 1,8–2,0. Усредненный химический состав небогатенного каолина представлен в табл. 1. По суммарному содержанию ($Al_2O_3 + TiO_2$) каолин относится к полукислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов ($Fe_2O_3 > 3\%$), по содержанию частиц размерами менее 0,005 мм (35–38 %) он является грубодисперсным, по пластичности — умеренно-пластичным (число пластичности 10–15), по чувствительности к сушке — малочувствительным, по огнеупорности — тугоплавким (огнеупорность 1520–1550 °С), по спекаемости — среднеспекающимся с интервалом спекаемости 100–120 °С.

В качестве отощителя для производства кислотоупоров использовали отработанный катализатор ИМ-2201 (см. табл. 1), представляющий собой высокоглиноземистые шламовые отходы нефтехимии Новокуйбышевского нефтехимического комбината [2, 3]. Эти отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью (от 80



В. З. Абдрахимов
 E-mail: 3375892@mail.ru

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов

Компонент	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
Каолиновая глина Чапаевского месторождения	68,10	16,38	1,70	3,10	3,02	1,50	–	0,20	5,08
Отработанный катализатор ИМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	–	0,50	14,50	0,47	–

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе						
	1	2	3	4	5	6	7
Каолиновая глина Чапаевского месторождения	80	75	70	65	60	55	50
Отработанный катализатор ИМ-2201	20	25	30	35	40	45	50

Таблица 3. Расчетные химические составы

Состав	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
1	56,16	28,00	1,36	2,63	2,56	1,30	2,90	0,254	4,064
2	53,175	30,91	1,275	2,49	2,27	1,25	3,63	0,270	3,81
3	50,22	33,82	1,19	2,40	2,11	1,20	4,35	0,281	3,56
4	47,20	36,72	1,10	2,02	1,96	1,14	5,08	0,292	3,30
5	44,22	39,63	1,01	1,87	1,81	1,09	5,80	0,310	3,05
6	41,23	42,54	0,94	1,62	1,66	1,04	6,53	0,325	2,79
7	38,25	45,44	0,85	1,47	1,51	0,98	7,25	0,335	2,54

до 3000 нм), которая зависит от условий образования. Для получения огнеупорного пористого заполнителя использовали отработанный катализатор ИМ-2201 размерностью от 100 до 200 нм. Эффект от внедрения наночастиц выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела, но и носитель квантово-механических проявлений. Присутствие в системе наночастиц способствует увеличению объема адсорбционно- и хемосорбционно-связываемой ими воды и уменьшению объема капиллярно-связанной и свободной воды, что приводит к повышению пластичности керамической массы и прочностных показателей [4].

Для анализа размера частиц отработанного катализатора ИМ-2201 был проведен металлографический анализ на микроскопе МИМ-8М при 200-кратном увеличении. Частицы катализатора растворяли в спирте, наносили на стекло и фотографировали. Было снято несколько участков объекта. Используя шкалу объекта микрометра (1 дел. = 0,01 мм), можно определить средний размер частиц отработанного катализатора. Средний размер частиц составлял 0,001–0,003 мм (рис. 1, I). Микроструктура отработанного катализатора ИМ-2201 показана

на рис. 1, II. Он представляет собой тонкодисперсный порошок, а по химическому составу (см. табл. 1) относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам, его минеральный состав показан на рис. 1, III.

На дифрактограмме порошка отработанного катализатора ИМ-2201 отмечаются характерные интенсивные линии α-Al₂O₃ (0,174, 0,208, 0,2384, 0,248, 0,257, 0,270 и 0,348 нм), присутствие линий 0,178, 0,184, 0,199, 0,2195, 0,231 и 0,332 нм обусловлено кварцем, линий 0,181, 0,217 и 0,363 нм — Cr₂O₃. Как видно из рис. 1, III, основными минералами в отработанном катализаторе являются α-Al₂O₃, в меньшей степени — Cr₂O₃ и кварц; присутствует высокотемпературная α-модификация, которая является аналогом природного минерала — корунда [3].

Для получения кислотоупорных материалов использовали составы, приведенные в табл. 2, и расчетные химические составы по табл. 3. Из исследуемых составов методом пластического формования при влажности керамической массы 20–22 % изготавливали плитки размерами (100×100×20)·10⁻³ м, которые высушивали до остаточной влажности не более 5 %, а затем обжигали при 1250 °С.

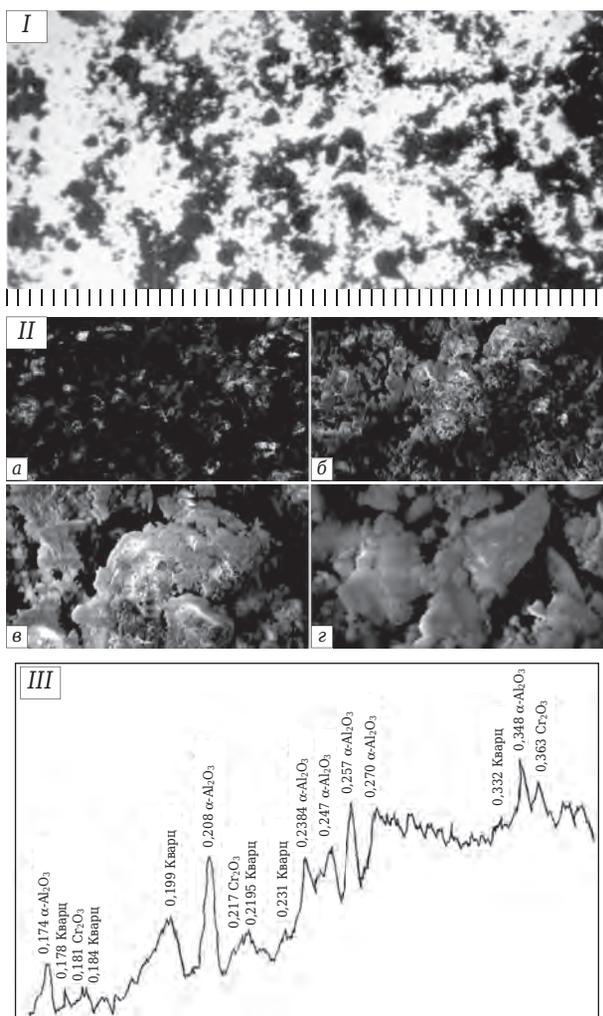


Рис. 1. Металлографический снимок (I), микроструктура (II) и рентгенограмма (III) отработанного катализатора ИМ-2201: а – $\times 50$; б – $\times 750$; в – $\times 1500$; г – $\times 5000$

Основные физико-химические показатели полученных образцов кислотоупоров приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические показатели составов кислотоупорных плиток

Показатель	Значение показателя состава						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Al_2O_3 (X_1), %	28,00	30,91	33,82	36,72	39,63	42,54	45,44
Кислотостойкость (Y_1), %	97,3	97,8	98,4	98,7	98,9	99,1	98,8
Термостойкость (Y_2), циклы	2	4	7	9	11	12	10

Таблица 5. Значение коэффициента a и свободного члена регрессии b в уравнениях регрессии

Показатель	Значения a и b в уравнении регрессии для	
	кислотостойкости (Y_1)	термостойкости (Y_2)
a	-0,093	0,541
b	94,999	-11,998

В настоящей работе использовали регрессионный анализ, который является основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений [5]. Метод позволяет получить знания о ранее неизвестных связях и закономерностях и подобрать модельные уравнения, которые весьма полезны для определения состава керамической массы с наилучшими показателями. При проведении экспериментов такие факторы, как давление прессования и температура обжига, не изменяли. Таким образом, определяющим фактором качества образца являлся один показатель — содержание Al_2O_3 (X_1).

Регрессионный анализ проводился в два этапа: на первом этапе анализировали влияние содержания Al_2O_3 на кислотостойкость кислотоупоров, на втором — влияние содержания Al_2O_3 на термостойкость кислотоупоров. Для каждого этапа составлено линейное уравнение вида

$$Y = aX + b, \tag{1}$$

где a — коэффициент при независимой переменной X ; b — свободный член регрессии. Для определения a и b был применен метод наименьших квадратов. Расчеты проводили по известным методикам [4]:

$$a = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}, \tag{2}$$

$$b = \frac{(\sum x)(\sum y) - (\sum x)(\sum xy)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}, \tag{3}$$

где n — число опытов; X — известное содержание Al_2O_3 ; Y_1 — показатель кислотостойкости кислотоупоров; Y_2 — показатель термостойкости кислотоупоров.

При выполнении регрессионного анализа были получены значения коэффициента a и свободного члена регрессии b (табл. 5). Модельные уравнения приняли вид:

Таблица 6. Значения величин регрессионного анализа для пяти этапов

Величина	Значение величины в уравнении регрессии для	
	кислотостойкости (Y_1)	термостойкости (Y_2)
R^2	0,808	0,835
Стандартная ошибка	0,313	1,655
Ошибка:		
для коэффициента a	0,020	0,108
для свободного члена b	0,757	4,001
t -критерий:		
для коэффициента a	4,584	5,024
для свободного члена b	125,427	-2,999
Нижняя граница (95 %) для коэффициента a	0,042	0,263
Верхняя граница (95 %) для коэффициента a	0,144	0,819
Нижняя граница (95 %) для свободного члена b	93,052	-22,285
Верхняя граница (95 %) для свободного члена b	96,945	-1,711
Фактическое значение F -критерия	21,040	25,242
Средний коэффициент эластичности	0,035	2,529
Средняя ошибка аппроксимации, %	0,245	20,871

для кислотостойкости

$$Y_1 = 0,093X + 94,999, \quad (4)$$

для термостойкости

$$Y_2 = 0,541X - 11,998, \quad (5)$$

где X — содержание; Y_i — значения соответствующих величин.

Для оценки величины корреляции с моделью определили коэффициент детерминированности (R -квадрат), получаемый при сравнении фактических и предсказанных значений Y . Этот коэффициент при расчетах нормируется от 0 до 1. Если он равен единице, можно сделать вывод, что имеется полная корреляция модели с экспериментом. Значения коэффициента детерминированности, стандартной ошибки и т. д. приведены в табл. 6.

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

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{(n - m - 1)}{m}, \quad (6)$$

где $m = 1$ для парной регрессии (см. табл. 5).

Затем определяли табличное значение по F -критерия Фишера для заданного уровня значимости (0,05), принимая во внимание, что число степеней свободы равно $n - 2 = 5$, $n = 7$. В нашем случае табличное значение F -критерия Фишера равно 6,608 [4]. Если фактическое значение F -критерия меньше табличного, то уравнение в целом статистически незначимо, т. е. делается вывод о возможности случайного характера

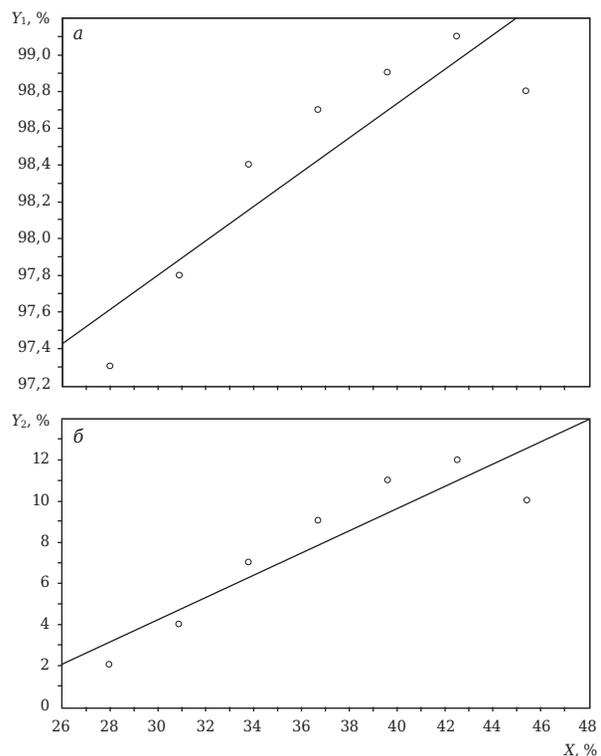


Рис. 2. Зависимости кислотостойкости Y_1 (а) и термостойкости Y_2 (б) кислотоупоров от содержания в них Al_2O_3 X

взаимосвязи между переменными. В противном случае с вероятностью 0,95 можно утверждать, что коэффициент детерминации статистически значим и найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна. Таким образом, оба уравнения регрессии (4) и (5) статистически надежны с вероятностью 0,95.

Таблица 7. Рассчитанные прогнозные значения Y и остатки

Опыт	Значения в уравнении регрессии для			
	кислотостойкости (Y_1)		термостойкости (Y_2)	
	прогнозные Y	остатки	прогнозные Y	остатки
1	97,614	-0,314	3,141	-1,141
2	97,886	-0,086	4,714	-0,714
3	98,157	0,243	6,288	0,712
4	98,428	0,272	7,856	1,144
5	98,700	0,200	9,429	1,571
6	98,972	0,128	11,002	0,998
7	99,243	-0,443	12,570	-2,570

Далее были рассчитаны значения стандартных ошибок по каждому из этапов анализа и значения ошибок для констант уравнений. Найдены средний коэффициент эластичности и средняя ошибка аппроксимации (см. табл. 6). Кроме того, вычислены прогнозные значения Y_i и остатки, которые приведены в табл. 7. Графики полученных зависимостей и экспериментальные данные показаны на рис. 2.

Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров. Исследования проводили с помощью регрессионного метода анализа, который явля-

ется основным методом современной математической статистики для выявления скрытых и неявных связей между данными наблюдений. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов опытов. Приведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента.

По результатам регрессионного анализа, проведенного в два этапа, можно сделать следующие выводы:

- связь между признаками X и Y_i по шкале Чеддока весьма высокая, поскольку коэффициент корреляции больше 0,8 в обоих случаях;
- точность подбора обоих уравнений регрессии высокая, поскольку коэффициент детерминации больше 0,8 в обоих случаях;
- оба уравнения регрессии (4) и (5) статистически надежны с вероятностью 0,95.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — СПб. : Недра, 2003. — 288 с.
2. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.
- Abdrakhimov, V. Z.** Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.
3. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования отходов нефтехимии в производстве огнеупорного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла / В. З. Абдрахимов, В. К. Семёнычев, И. В. Ковков // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 5–8.

Abdrakhimov, V. Z. Ecological and practical aspects of the use of petrochemical waste in the production of

refractory heat insulation material based on water glass / V. Z. Abdrakhimov, V. K. Semenychev, I. V. Kovkov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 6–8.

4. **Кайракбаев, А. К.** Использование нанотехнологического сырья в производстве керамического кирпича / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Вестник Казахско-русского международного университета, 2014. — Сентябрь. — С. 137–139.

5. **Devore, Jay L.** Probability and statistics for engineering and the sciences ; 8th ed. / Jay L. Devore. — San Luis Obispo : California Polytechnic State University, 2010. ■

Получено 27.11.14

© А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
Е. С. Абдрахимова, А. В. Колпаков,
2015 г.

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кораблёва Е. А., Якушкина В. С., Майзик М. А.,
Осипова М. Е., Русин М. Ю., Саванина Н. Н.

Патент RU 2513973
МПК C04B35/486, C04B35/626

Способ изготовления керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия с трансформируемой t' -фазой, включает совместное осаждение гидроксидов циркония и иттрия из растворов солей, отмывку от продуктов реакции, обжиг порошка, формование и спекание с последующим резким охлаждением. Способ отличается тем, что обжиг совместно осажденных гидроксидов проводят при влажности смеси 55–60 % для перевода гидроксидов в оксиды со скоростью нагрева 300–400 °С/ч до температуры 1000–1100 °С, а спекание керамики проводят при 1500–1550 °С со скоростью охлаждения 650–750 °С/ч до температуры 900–1100 °С.

Способ позволяет получать плотную керамику с наноструктурой и с трансформируемой тетрагональной (t') кристаллической фазой, отвечающей за улучшения механических свойств и необходимой для изготовления керамических коннекторов с точными капиллярными отверстиями для соединения оптических волокон. Изобретение может быть использовано для изготовления износостойких деталей в соединительных изделиях для волоконных линий связи (ВОЛС), пар трения в насосах для перекачки абразивосодержащих и агрессивных жидкостей, деталей в условиях повышенных механических нагрузок.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». — 2014. — № 11.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННО- СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Самойлов В. М., Породинский И. А.

Патент RU 2514041
МПК C04B35/573

Углеродсодержащая композиция для реакционно-связанного карбида кремния, включа-

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

ющая карбид кремния, углерод и связующее, отличается тем, что в качестве углерода используют искусственный графит с размерами частиц не более 50 мкм, карбид кремния с размерами частиц не более 60 мкм, связующее — фенольное порошкообразное при следующем соотношении компонентов, мас. %: карбид кремния 70–85, углерод 2–10, связующее — остальное.

Изобретение относится к области производства конструкционных изделий на основе реакционно-связанного карбида кремния, предназначенного для использования в машиностроении (торцевые уплотнения, подшипники скольжения), энергетических технологиях (распылительные форсунки), химических технологиях (футеровка, запорная арматура), термической оснастке (нагреватели, экраны, чехлы термопар), ракетостроении (сопла), космической и лазерной технике (отражатели и зеркала). Технический результат изобретения — повышение прочности изделий на базе предлагаемой композиции.

«Бюллетень». — 2014. — № 12.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Бородай Ф. Я., Иткин С. М., Катухин Л. Ф.

Патент RU 2514354
МПК C04B35/14

Способ получения изделий из пористых керамических и волокнистых материалов на основе кварцевого стекла с нанесенным на поверхность полностью или частично керамическим огнеупорным покрытием включает изготовление известным методом пористого изделия заданных размера и формы, нанесение из водной суспензии керамического покрытия и упрочнение. Способ отличается тем, что нанесение покрытия толщиной 0,5–5,0 мм осуществляют набором керамического слоя на поверхность изделия с открытой пористостью не менее 7 % в течение 5–100 мин за счет капиллярного всасывания жидкой фазы из водной суспензии на основе кварцевого стекла с модифицирующей огнеупорной добавкой в виде порошка оксидных и (или) бескислородных материа-

лов, например Si_3N_4 , Si, SiB_4 , Cr_2O_3 , CoO, TiO_2 , ZrB_2 , SiC. Общее количество этих материалов не превышает 50 % по твердой фазе, при этом водная суспензия имеет полидисперсный зерновой состав в пределах 0,5–500 мкм с содержанием частиц размерами не более 5 мкм 20–40 %, частиц размерами более 63 мкм 1–10 %, влажность суспензии 15–18 %. Упрочнение покрытия осуществляют автоклавной обработкой изделия в паровом автоклаве при объемном соотношении паров воды и аммиака 1:(0,05–0,20), температуре 100–250 °С, давлении 0,5–10,0 ат. Затем изделие сушат в воздушной среде при 50–150 °С до полного удаления воды и аммиака. Технический результат изобретения — повышение прочности, улучшение теплофизических и химических характеристик изделий.

«Бюллетень». — 2014. — № 12.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Русин М. Ю., Анашкина А. А., Миронова Е. В., Горелова Е. В., Булимова И. А.

Патент RU 2515737
МПК C04B35/14, C04B41/84

Способ изготовления изделий из кварцевой керамики включает шликерное литье водной суспензии в гипсовую форму, сушку отформованной заготовки, ее пропитку кремнийорганической смолой, механическую обработку заготовки, повторную ее пропитку кремнийорганической смолой и полимеризацию. Способ отличается тем, что сушку отформованной заготовки производят при 120–150 °С в течение 1–2 ч, а после пропитки заготовки кремнийорганической смолой осуществляют ее термообработку при 1000–1200 °С в течение 1–4 ч. Технический результат изобретения — повышение прочности и снижение пористости из-

делий из кварцевой керамики при сохранении других характеристик на высоком уровне.

«Бюллетень». — 2014. — № 14.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бушуев В. М., Бушуев М. В., Синани И. Л.

Патент RU 2516096
МПК C04B35/577, C04B35/528

1. Способ изготовления изделий из композиционных материалов включает изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, формирование на ней шликерного покрытия на основе композиции из порошка металлирующего карбидообразующего агента и временного связующего, металлизирование заготовки с последующей карбидизацией металла путем ее нагрева и выдержки в вакууме при температуре завершения карбидизации металла и охлаждение. Способ отличается тем, что заготовку размещают внутри замкнутого объема реторты, куда дополнительно устанавливают тигли, заполненные тем же металлом, который является металлирующим агентом в шликерном покрытии или образуется при его термическом разложении; при этом на стадии нагрева или нагрева и охлаждения заготовки тигли с металлом нагревают до более высокой температуры, чем температура заготовки.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что часть тиглей заполняют порошком металла, используемого при металлизировании.

Технический результат изобретения — обеспечение возможности изготовления крупногабаритных изделий из композиционных материалов и упрощение способа их изготовления при обеспечении хорошего качества поверхности изделия и высокой степени металлизирования.

«Бюллетень». — 2014. — № 14.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ECERS 2015 — 14-я конференция Европейского керамического общества 2015

21–25 июня 2015 г.

www.ESERS2015.org

г. Толедо, Испания



УДК 666.76+669].061.3 (470)

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (19–20 марта 2015 г., Москва)



В Москве, в НИТУ МИСиС 19–20 марта 2015 г. состоялась тринадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой Магnezит.

Тематика конференции:

- **Металлургия и высокотемпературные процессы**
- **Огнеупорные и керамические материалы и изделия**
- **Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики**
- **Эксплуатация высокотемпературных агрегатов и служба огнеупоров**
- **Энергоэффективность металлургических процессов**

В работе конференции принимали участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России — ОАО «Комбинат «Магnezит», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», Богдановичское ОАО «Огнеупоры»; металлургических предприятий России — ОАО НЛМК, ОАО ЕВРАЗ НТМК, ОАО ЕВРАЗ ЗСМК, ОАО ЧМК, ОАО ММК, ОАО ОЭМК, ОАО «Выксунский металлургический завод», ОАО «Ижсталь», ПАО «Северсталь»; научно-технические центры, научно-исследовательские и учебные институты — ЗАО «НТЦ Бакор», НИИГрафит, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Институт металлургии УрО

РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Уральский федеральный университет, Южно-Уральский государственный университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Литва), научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также зарубежные фирмы и их представительства в России.

* * *

■ В нынешнем году конференция впервые прошла в НИТУ МИСиС. Выступая с приветствием к участникам конференции, президент МИСиС **Ю. С. Карабасов** особо подчеркнул этот факт: «Мы рады, что форум проходит в стенах нашего университета. Конференция огнеупорщиков и металлургов — одна из главных коммуникационных площадок, на которой представлены крупнейшие промышленные компании отрасли. Мероприятие такого уровня на территории НИТУ МИСиС способствует развитию партнерства между нашим университетом и бизнес-сообществом, повышает качество образовательной и исследовательской деятельности, расширяет профессиональные горизонты для студентов. К сожалению, количество в России кафедр, которые готовят специалистов-огнеупорщиков, сокращается, но для МИСиС это

направление по-прежнему является одним из приоритетных».

■ Конференцию открыл президент Ассоциации финансово-промышленных групп России **О. Н. Сосковец**. В своем выступлении О. Н. Сосковец отметил высокую степень актуальности конференции в современных экономических реалиях, когда мировое производство стали планируется на уровне 120 млн т в год, из которых 68 млн т выплавляется в России.

■ В работе конференции приняла участие делегация Группы Магnezит, которую возглавил **Л. М. Аксельрод**, технический директор компании, председатель оргкомитета конференции. В начале своего выступления он отметил важность проведения конференции:



«За 13 лет конференция стала престижным международным форумом, который ежегодно объединяет образовательный комплекс и компании в обсуждении актуальных вопросов огнеупорной промышленности и металлургии. Это замечательная площадка, где есть возможность обсудить проблемы, выслушать мнение потребителей огнеупорной продукции и Группы Магнезит, и наших конкурентов». В своем докладе он дал анализ стратегических направлений развития огнеупорных материалов для металлургии России. **В. В. Смертин**, начальник управления технологических разработок комбината «Магнезит», рассказал о новой продуктовой линейке Русский Магнезит™, включающей высококачественные марки плавящего и спеченного периклаза с содержанием MgO более 97 %, а также обратил внимание на новое качество конечной продукции на основе такого периклаза. **А. В. Заболотский**, специалист отдела моделирования департамента развития Группы, в докладе «Моделирование термического разрушения огнеупоров» продемонстрировал участникам конференции методики и возможности используемого программного обеспечения Группы Магнезит в области компьютерного моделирования.

На конференции был обсужден ряд актуальных тем, таких как стратегические направления развития огнеупорных материалов для отечественной металлургии, разработка технологии, производство и служба формованных и неформо-

ванных огнеупоров, опыт организации поставок и т. д. Следует отметить, что в этом году в конференции принимало участие много молодежи. От НИТУ МИСиС были представлены следующие доклады: «Новые методы исследований огнеупорных и керамических материалов» (**Д. В. Кузнецов**), «Новая образовательная программа повышения квалификации в области применения наноструктурированных огнеупорных материалов для металлургических процессов» (**Т. Б. Чистякова**), «Повышение энергоэффективности нагревательных печей станов горячей прокатки» (**А. М. Беленький**).

Всего в работе конференции приняло участие около 200 представителей компаний, предприятий, организаций из СНГ и Европы. Было заслушано около 50 докладов, в адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» пришло около 80 тезисов, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 3. Презентации некоторых докладов представлены на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru в разделе «Размещение материалов конференции». Доклады, поступившие от авторов в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала.

Получено 02.04.15

© **Г. Г. Гаврик** (ООО «Интермет Инжиниринг»), 2015 г.

Фото — **Т. П. Кошкина**
(ООО «Интермет Инжиниринг»)

ОБ ИННОВАЦИОННОЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЕ

Уровень развития современных предприятий по выпуску огнеупоров требует совершенно новых подходов к решению производственных задач. Повышение научного и технического потенциала промышленных компаний может быть обеспечено только за счет инноваций и постоянного технического перевооружения производственной базы. Это, в свою очередь, требует непрерывного повышения квалификации персонала предприятий, так как компетентность сотрудников напрямую определяет экономическую эффективность работы. Нарращивание объема знаний в области получения, хранения и применения наноматериалов должно быть реализовано путем создания образовательных программ в сфере наноиндустрии при развитии системы профессиональной подготовки и переподготовки кадров в огнеупорной отрасли.

НИТУ МИСиС и Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) разработали новую программу повышения квалификации в области применения наноструктурированных огнеупорных материалов для металлургических процессов. Новая образовательная программа была представлена на XIII Международной конференции огнеупорщиков и металлургов. Отмечено, что уровень развития современных предприятий по выпуску огнеупоров требует совершенно новых подходов к решению производственных задач. В частности, в области получения, хранения и применения наноматериалов в огнеу-

порной отрасли. Для этого в 2014 г. в рамках совместного проекта НИТУ МИСиС и СПбГТИ при поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ (ОАО «Роснано») был разработан учебно-методический комплекс, охватывающий различные аспекты использования наноструктурированных огнеупорных материалов в металлургических процессах. Новая образовательная программа включает следующие модули:

- методы повышения эксплуатационных характеристик огнеупоров с использованием наноматериалов;
- технологии диспергирования и активации керамических дисперсных систем;
- обеспечение эксплуатации огнеупоров в инновационных металлургических процессах;
- технологии интеллектуального анализа производственных данных для управления качеством продукции;
- информационные технологии в области контроля качества.

Модульная структура программы позволяет модифицировать ее с целью повышения квалификации различных категорий сотрудников: специалистов и технологов огнеупорных производств, сотрудников испытательных лабораторий, инженерно-технического персонала металлургического производства, менеджеров предприятий. Широкое использование электронных форм представления материалов даст возможность осуществлять обучение без отрыва от производства.









ABSTRACTS

UDC 666.762.091.017:[620.193.93+620.178.16

Corrosive resistance of SHS-refractory materials in the processed slag's melts

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T., Satbaev S. B. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 3–7.

The investigating results are given in the article for the developing of corrosion-resistant refractory material's compositions which are intended to operate in the aggressive mediums and in metal's and slag's melts. The materials are obtained at Astana's branch of the Republic Government Enterprise «National Center on complex mineral processing of Kazakhstan Republic». Ill. 1. Ref. 4. Tab. 5.

Key words: refractories, SHS-processing method, corrosion resistance, aggressive medium, slags.

UDC 666.76.621.365.22.043.1

Ore-thermal furnace lining with increased resistance

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 7–10.

The work objective was to analyze both the low resistance of the argillite fusion ore-thermal furnace' lining and the lining wear mechanism. As a result the new ore-thermal furnace design was developed which provided its safe and failure-free operation, allowed to increase both the time utilization rate (from 0,33 to 0,73) and the ore processing volume, as well as it enabled to scale back both the repair number and the electric energy consumption. The lining service life rose from 3 to 16 months. The similar lining with carbon blocks in the ore-thermal furnace's bottom was introduced at the lead production shop of Leninogorsk Polymetallic Works. Ill. 3. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: sintered refractories, fused grain-based refractories, chrome-periclase and periclase-chrome refractories, electro-dinas refractory, chemical interaction, thermal stability, carbonaceous graphite.

UDC 622.368.2:666.762.32 (470)

New high-magnesia carbonate raw material for Russian refractory industry

Shcherbakova T. A., Shevelev A. I., Senatorov P. P. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 11–15.

The hydro-magnesite deposits are described in the article for two generic types identified at the Khalilovsk's magnesite-containing area in Orenburg region. The results of analysis and laboratory investigation carried out for the ore material composition are given. The advantages of the regarded mineralization type are shown. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: high-magnesia carbonate raw materials, hydro-magnesites, magnesites, expansion of the raw material base, Khalilivsk's magnesite-containing area (Orenburg district).

UDC 666.76.001.8 «313»

Strategic direction for refractory materials development in Russian metallurgy

Aksel'rod L. M. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 17–28.

The development strategy of metallurgy in Russia in the next 5–15 years includes the subsection dedicated to the refractory materials, which stresses the importance of this subject. In the document the directions and prospects are itemized for both shaped and non-shaped refractories used in the ferrous industry of Russia. The information is given about both the materials and the processing methods which define the quality of carbide-oxide materials used in converters, electric-arc furnaces and steel-teeming ladles. The economics of the lining application should be evaluated as the combination of factors that is as the total cost of lining ownership. Ill. 5. Ref. 33. Tab. 4.

Key words: the development strategy of metallurgy in Russia, carbide-oxide materials, non-shaped refractory materials, total cost of refractory materials ownership, environment problems, economics of refractory materials application.

UDC 666.974.2:666.762.2].001.8

The technology development, the production and the service life of shaped and non-shaped refractories on base of highly concentrated ceramic bonding suspensions (HCBS)

Pviniskii Yu. E., Grishpun E. M., Gorokhovskii A. M. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 29–39.

The long-term experience is analyzed in the article on the design and development of the industrial technologies which were used to accomplish the large-scale production of shaped and non-shaped refractories, produced on base of both fused quartz and high-alumina HCBS, which are effective for the consumer and highly profitable for the manufacturers. The commodity output for these refractories has grown by 55% in 2014 comparing to that in 2013. In the first quarter of 2015 the commodity output grew in 2,7 times and in 2,0 times comparing to this during the same period of 2013 and 2014 years respectively. About 180 thousands of tons of these highly profitable refractories have been produced in past almost three decades of application of these technologies in JSC «Dinur», this amounts about 12 milliards of rubles by the present-day prices. Ill. 8. Ref. 32. Tab. 2.

Key words: HCBS, ceramic concretes, fused quartz, quartz ceramics and refractories, runner clays, high-alumina refractories, ramming mixtures, commodity output, nanoparticles, nanotechnologies.

UDC 669.187.2:621.365.2]: 662.927

Temperature condition in the working space of the modern electric arc steel-making furnace

Voronov G. V., Antropov M. V., Porokh O. V., Glukhov I. V., Gol'tsev V. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 40–42.

The temperature spreading in the «Danieli»'s electric arc steel-making furnace's working space with the radial fuel-burning appliances arrangement is analyzed in the article. It was found out that the temperature field was considerably non-uniform, and it was suggested to change the radial arrangement of the gas-oxygen burners to the tangential one. The temperature distribution in the electric arc steel-making furnace's working space was obtained by means of computer simulation both for the radial and

tangential fuel-burning appliances arrangements. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: electric arc furnace (EAF), temperature, fuel-burning appliances (FBA), temperature field.

UDC 666.762.14+666.762.85]:62-492.3.001.5

High-dense refractories made out of carbide-based pellets

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 43–47.

The production of dense refractory materials out of cyanite ore carbide-based pellets is regarded in the article. The tests were carried out at the experimental installation's multilayer lining. The dependence is given for the temperature of «cold» lining surface on its thickness as well as of both the heat flux density and equivalent heat conductivity coefficient on the thickness of mullite-cordierite heat-insulating pellet material layer. Ill. 5. Ref. 18. Tab. 2.

Key words: carbide-based pellets, mullite, silicon carbide, multi-layer lining, heat flux density, equivalent heat conductivity coefficient.

UDC 546.823'171:54.057

Titanium nitride synthesis out of the elements in iodine presence

Bogdanov S. P. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 48–51.

The synthesis method for titanium nitride by means of the metal titanium powder nitriding in iodine vapor presence is proposed in the article and the results obtained are presented. It is shown that the iodine decreases noticeably the activation energy of the nitriding reaction. As it was established the TiN forms just at 250 °C. It was discovered that the crystallization unit's size depends on temperature. The new mechanism was proposed for the titanium nitriding. Ill. 4. Ref. 15. Tab. 1.

Key words: titanium nitride, nitriding, iodine, iodine transportation, crystal lattice parameter.

UDC 661.143:622.375]:54.057

Luminescent ceramics production out of the cerium-doped yttrium-aluminum garnet

Trifonov Yu. G., Kuznetsova D. E., Dosovitskii G. A., Omarov A. Yu., Novoselov R. A., Tarasovskii V. P. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 52–57.

The investigating results are given for the mechanical and luminescent properties of the cerium-doped yttrium-aluminum ceramic samples (Y₂,97Ce_{0,03}Al₅O₁₂). The samples were manufactured out of the nanostructured powder with the 50 nanometers primary particle size, which has been obtained by means of co-precipitation method, with subsequent pressing and sintering. Ill. 5. Ref. 20. Tab. 2.

Key words: luminescent ceramics, cerium-doped yttrium-aluminum garnet (YAG:Ce), photoluminescence, hardness, impact strength.

UDC 666.774.017:519.87

The investigation of Al₂O₃ influence on the acid resistance and thermal stability of the acid-resistant ware by means of regression analysis

Kairakbaev A. K., Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S., Kolpakov A. V. // *New Refractories*. — 2015. — No 5. — P. 58–62.

The dependence of the acid resistance and thermal stability on the Al₂O₃ content is investigated in the article. The regression analysis method was used which is the main up-to-date statistical method to detect the eventual and implicit links between the observational data. The response model is build up on base of real experiment data and gives the analytical description for the experimental results. The represented regression analysis allows the deriving of the mathematical models which can predict the ceramic masses properties at the values of the variables which haven't been experimentally achieved. Ill. 2. Ref. 5. Tab. 7.

Key words: acid resistant ware, kaolin clay, spent catalyst, regression analysis, acid resistance, thermal stability.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**12–17 июля 2015 г.
г. Дрезден, Германия**

Ежегодная международная конференция по углеродным материалам — Карбон 2015

Тематика:

- Активированный уголь и адсорбция
- Углерод, полученный на биомассе
- Сажа
- Углеродные волокна и композиты
- Углеродные материалы для хранения энергии
- Гранулированный уголь и графит
- Технический углерод и графит
- Наночастицы углерода
- Природный графит
- Процессы образования графита
- Физические и химические свойства графита
- Углерод для защиты окружающей среды и медицины

<http://www.carbon2015.org>



ТЕРМООБРАБОТКА

Девятая международная специализированная выставка

15 - 17 сентября 2015

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

Единственная в России выставка
термического оборудования и технологий

15-16
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика:

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



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

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

FORMEX

Научно-практическая конференция "Инновационные технологии формообразования"

РЕКЛАМА

Информационная поддержка:



Организатор:

ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо»

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

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

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

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



