



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

19–20 МАРТА
2015 ГОДА

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ



ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛЫ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

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

НИТУ «МИСИС» 119049, МОСКВА,
ЛЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, Д.4
ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16
E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU
WWW.KOM.MISIS.RU

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК

3

МАРТ 2015

Стальные традиции



Разработка и поставка наполнителей для порошковой проволоки, производимой ООО «ЧЗПС», разработка и совершенствование технологии ее использования:

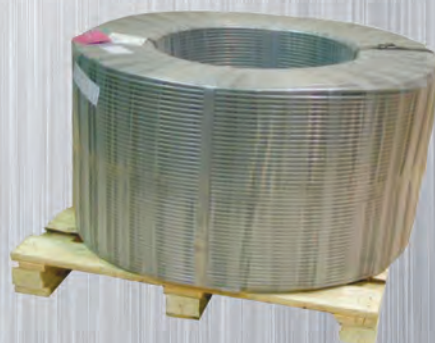
- Технология введения и материалы для обработки металла ЩЗМ от чистого кальция до сплавов с железом, кремнием, барием и др., в том числе смеси.



- Материалы для микролегирования и легирования стали: марганец, кремний, сера, углерод, ванадий, титан, ниобий и др.



- Технология и составы наполнителей для обработки металла РЗМ, десульфурации, дефосфорации и дегазации стали.



ООО «ВПО СТАЛЬ»

+7 (495) 641 31 66

www.vpostal.ru

info@vpostal.ru

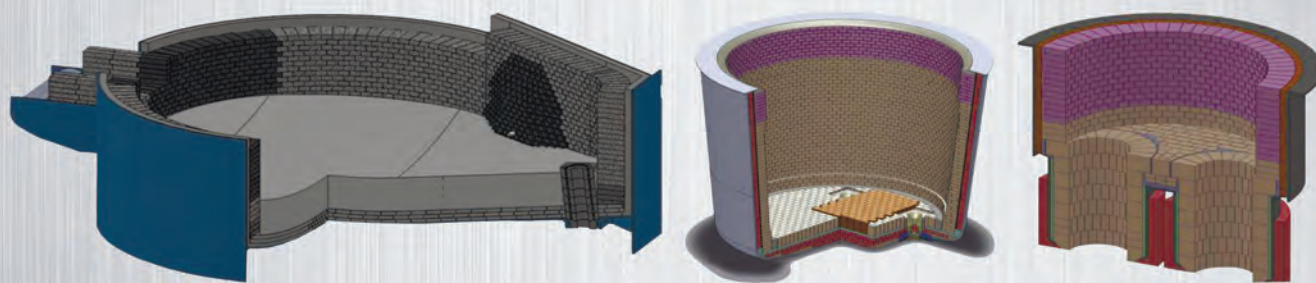


Огнеупорные решения

Разработка и поставка огнеупорных материалов производства компании Corwintec (торговая марка) для:

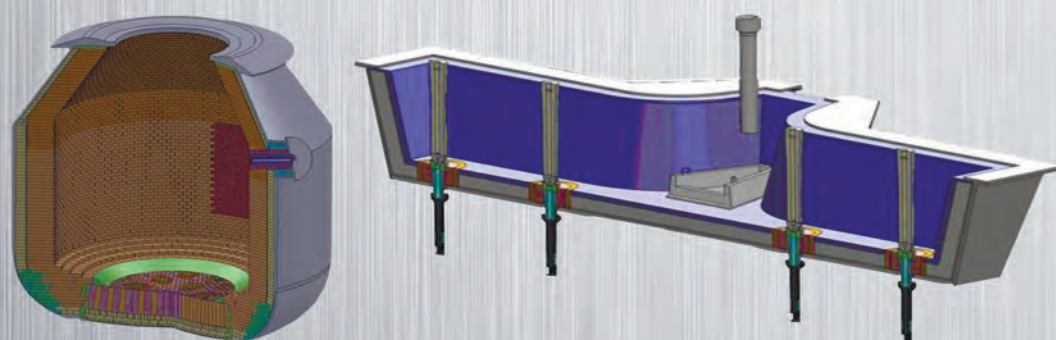


- Футеровки доменных печей, футеровки желобов литейных дворов, леточные массы
- Футеровки конвертеров, ДСП, стальковшей
- Футеровки проковшей
- Полный спектр металлопроводки



Развитие инновационных проектов, отвечающих современным технологиям и представляющих технические и экономические решения:

- Проекты, направленные на повышение стойкости конвертеров, стальковшей, желобов ДП с применением новых материалов и нового оборудования
- Проекты комплексной футеровки агрегатов, позволяющие снижать теплопотери агрегатов, увеличивать емкость, повышать производительность и решать другие задачи заказчика
- Проекты огнеупорных сервисных работ, позволяющие выделить все огнеупоры предприятия в отдельное направление, упростить систему учета затрат и снизить издержки



РЕКЛАМА

ООО «ВПО СТАЛЬ»
+7 (495) 641 31 66
www.vpostal.ru
info@vpostal.ru



Большой перечень производимой продукции для монокристаллических футеровок полностью удовлетворяет любым наиболее распространенным требованиям наших Заказчиков.

Более чем 30-летний опыт в области исследований и разработок в составе ведущих международных компаний обеспечивает Seven Refractories достаточно знаний для создания и оптимизации наиболее современных и надежных решений для Заказчиков.

ПЕРЕДОВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



РЕКЛАМА

SLOVENIA
Seven Refractories d.o.o.
Kolodvorska 3/a • 6215 Divača - Slovenia
Tel. +386 573 957 60 • Fax +386 576 302 35

Россия
ООО "Севен Рефракториз"
г. Санкт-Петербург • Литейный пр., 26, офис 522 • 191028
Тел.+7 (812) 604 03 13 • Факс +7 (812) 604 02 13

info@sevenrefractories.com • www.sevenrefractories.com

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.
ГРИШПУН Е. М.	
ДИБРОВ И. А.	АКСЕЛЬРОД Л. М.
ЗАЙЦЕВ В. А.	АНТОНОВИЧ В.
ЗАКАРЯН О. К.	АНЦИФЕРОВ В. Н.
ИВАНУШКИН А. Г.	БАРИНОВ С. М.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	БЕЙЛИНА И. Ю.
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	БЕЛЯКОВ А. В.
МОЖЖЕРИН В. А.	БУРАВОВ А. Д.
ОДЕГОВ С. Ю.	ВЕРЕЩАГИН В. И.
САРЫЧЕВ В. Ф.	ВИКУЛИН В. В.
СКОРОХОДОВ В. Н.	ВИСЛОГУЗОВА Э. А.
ЭНТИН В. И.	ГУРИН А. А.
	ДАВЫДОВ С. Я.
	ДОРОГАНОВ В. А.
	ДРУЖИНИН Г. М.
	ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.
	КОНАКОВ В. Г.
	КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.
	ЛУКИН Е. С.
	МОСИНА Т. В.
	ОВСЯННИКОВ В. Г.
	ОРДАНЬЯН С. С.
	ОЧАГОВА И. Г.
	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
	ПОМОРЦЕВ С. А.
	ПРИМАЧЕНКО В. В.
	ПЫРИКОВ А. Н.
	СЕМЧЕНКО Г. Д.
	СИЗОВ В. И.
	СМИРНОВ А. Н.
	СОКОВ В. Н.
	СОКОЛОВ В. А.
	СУВОРОВ С. А.
	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, 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: ogneupor@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 Кожевнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

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

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

Подписано в печать 23.01.15. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 16,50
Заказ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВINTERNATIONAL CONFERENCE OF
REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ 7

THESES OF REPORTS 7

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Ровнушкин В. А., Аксельрод Л. М., Смирнов Л. А., Спирин С. А., Ярушина Т. В., Маряев И. Г., Вислогузова Э. В., Фёфелов С. Ю. Механизм коррозии огнеупоров RH-вакууматора из вестковосиликатными шлаками различной основности 65

Rovnushkin V. A., Aksel'rod L. M., Smirnov L. A., Spirin S. A., Yarushina T. V., Maryasev I. G., Visloguzova E. V., Fefelov S. Yu. Silicate-lime slag corrosion mechanism for the RH-degassers. 65

Сатбаев Б. Н., Жарменов А. А., Кокетаев А. И., Шалабаев Н. Т., Байтов К. К. Испытания огнеупоров нового поколения в чугуновозных ковшах АО «АрселорМиттал Темиртау». 71

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T., Baitov K. K. The tests for refractories of new generation used in the SC «ArselorMittal Temirtau»s hot-metal ladles. 71

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

RAW MATERIALS

Соколов В. А. О получении плавленного стабилизированного диоксида циркония 75

Sokolov V. A. On the fused zirconium dioxide production 75

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Пивинский Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования 79

Pivinskii Yu. E. Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part III. Studying and updating the rotational molding. 79

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Шнабель М., Бур А., Кокегей-Лоренц Р., Шмидтмайер Д., Даттон Д. Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы. 91

Schnabel M., Buhr A., Kockegey-Lorenz R., Dagmar S., Dutton J. Matrixdesign for better castables 91

Соков В. Н., Сокова С. Д., Соков В. В. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 7. Исследование стойкости корундового армированного бетона в углерод- и водородсодержащей среде (эндогаз) 99

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part VII. The investigation of corundum reinforced concrete resistivity against the carbon and hydrogen-containing surrounding (endogas) 99

Земляной К. Г., Кашеев И. Д., Устьянцев В. М. Исследование возможности оценки технологических свойств графита. 101

Zemlyanoi K. G., Kashcheev I. D., Ust'yantsev V. M. The studying of the possibility to estimate the graphite technology properties 101

Кукарцев В. А., Сазонов А. М., Бабкин В. Г., Тишин П. А. Влияние добавки электрокорунда на структурно-фазовые превращения в кварцевой футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты 108

Kukartsev V. A., Sazonov A. M., Babkin V. G., Tishin P. A. The electro-corundum addition influence on the structure-phase transformations in the quartzite lining of the induction crucible furnace 108

Шишкин Р. А., Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В. Поведение графита при газофазном способе получения нитрида алюминия 113

Shishkin R. A., Elagin A. A., Beketov A. R., Baranov M. V. The graphite behavior in course of aluminum nitrogen vapor phase epitaxy technique. 113

Суздалцев Е. И., Ермолаев А. С. Исследование спекания заготовок из закристаллизованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования 119

Suzdal'tsev E. I., Ermolaev A. S. The investigation of crystallized castings billets agglomeration obtained out of lithium-aluminum glass draining after the molding 119

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров С. Ю., Вепринцев К. В., Портной Н. Р., Сазанов И. И. Морфология поверхности высокоплотной керамики после гидроабразивной обработки. 123

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu., Veprintsev K. V., Portnoi N. R., Sazanov I. I. Surface morphology of high-dense ceramics after the hydro-abrasive treatment 123

ИЗОБРЕТЕНИЯ

INVENTIONS

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 127

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories 127

РЕЦЕНЗИИ

REVIEWS

Пивинский Ю. Е. О книге В. А. Перепелицына, В. М. Рывина, С. И. Гильварга, В. А. Абызова, А. Н. Абызова и В. К. Козловой «Ферросплавные алюминотермические шлаки» 129

Pivinskii Yu. E. About the book of V. A. Perepelitsyn, V. M. Rytvin, S. I. Gil'varg, V. A. Abyzov, A. N. Abyzov and V. K. Kozlova «Ferroalloy aluminothermic slags» 129

Abstracts 131

Abstracts 131

РЕКЛАМА



BSA 96

S I N T E R E D A G G R E G A T E



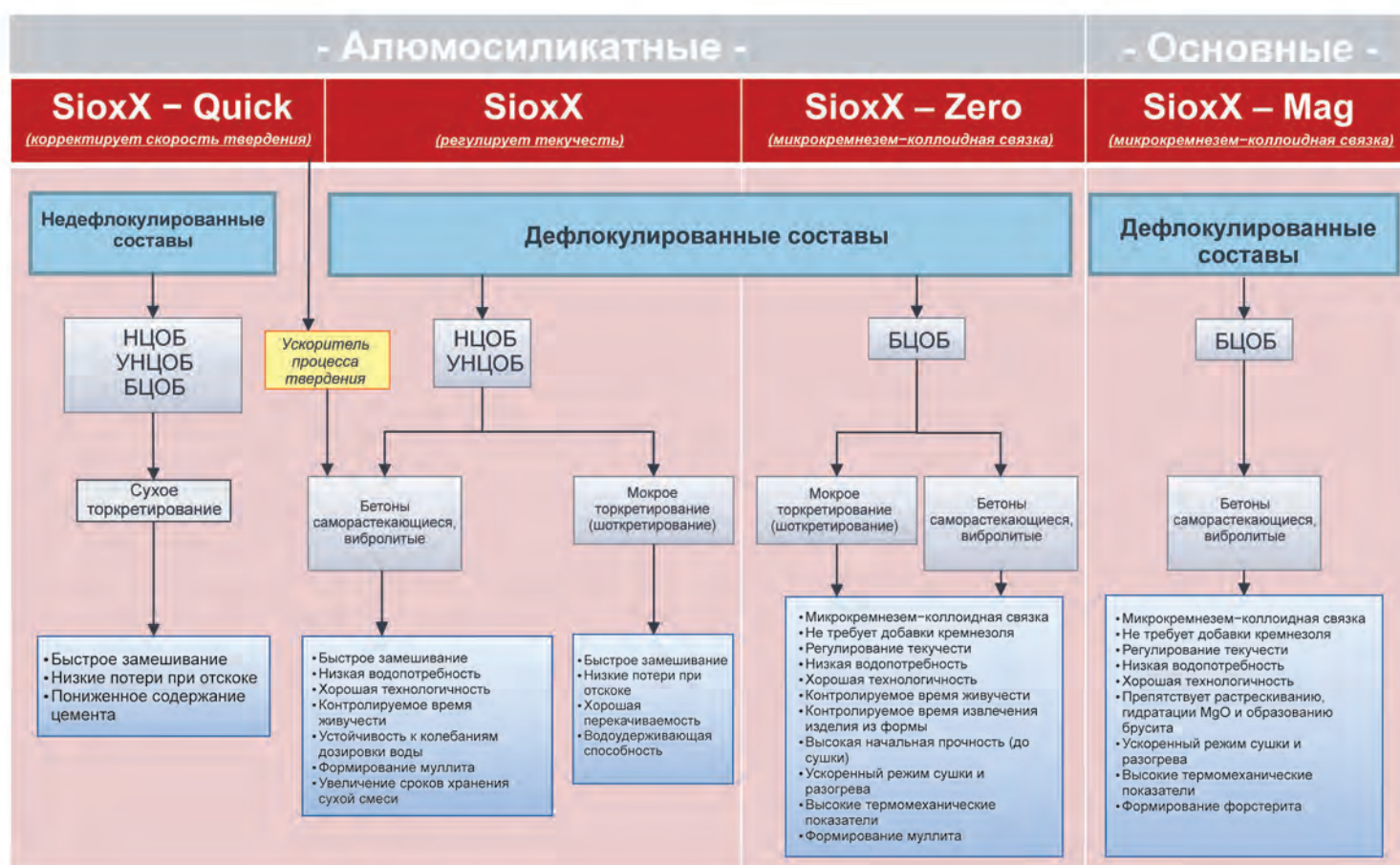
BSA 96 – это принципиально новый сырьевой материал на основе оксида алюминия для производства неформованных огнеупоров и изделий. Химически однородный спеченный наполнитель BSA 96 представляет собой альтернативу коричневому (белому) электрокорунду и бокситу. Наличие производства в Германии гарантирует бесперебойные и оперативные поставки.

www.almatis.com

Новые возможности для металлургической, цементной и других отраслей



SioxX® - линейка новых специализированных добавок, предлагаемых для производства огнеупоров



SioxX® является зарегистрированной торговой маркой, принадлежащей Elkem AS.

Наш представитель в России:

Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG, офис в Москве
Тел./факс: +7 499 1571920; мобильн.: +7 985 7639833
oganov@cofermin.ru; www.cofermin.de

Менеджер по продажам
направления «Огнеупорная керамика»
ingo.stinnessen@elkem.no



РЕКЛАМА

**19–20 МАРТА
2015 ГОДА**

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ **ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ**



ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА — ЖУРНАЛЫ
«НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ», «СТАЛЬ»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Боровик С. И., Аскаров Р. Т. Оценка содержания бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны при производстве углеродсодержащих огнеупоров 10

Давыдов С. Я., Семин А. Н. Применение полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном и при восстановлении земель глинистых месторождений стройиндустрии 11

Заболотский А. В. Моделирование термического разрушения огнеупорных материалов 13

Иконникова И. А., Коварская Е. З., Красный Б. Л., Московенко И. Б., Потапов А. И. Использование неразрушающего контроля при производстве тиглей и других видов огнеупоров 13

Косоногов А. В. Аутсорсинг в металлургии 14

Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Федорцева А. В., Остряков Л. В., Колобов А. Ю. Методология изучения плавящихся материалов 15

Перепелицын В. А., Капустин Ф. Л., Шешуков О. Ю., Яговцев А. В., Остряков Л. В., Мерзляков В. Н., Ходенев Д. Б. Теоретические и прикладные аспекты прогнозирования огнеупоров будущего 16

Перепелицын В. А., Остряков Л. В., Острякова И. В. Генезис трещин в огнеупорах 17

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Абызов В. А., Ряховский Е. Н. Фосфатные связующие на основе шлаков переработки вторичных алюминиевых сплавов 18

Аксельрод Л. М., Смертин В. В., Назмиев М. И. Освоение производства высококачественных спеченных и плавящихся материалов 19

Апакашев Р. А., Давыдов С. Я. Способ синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама 19

Бейлина Н. Ю., Петров А. В., Рубинчик О. В., Перевезенцев В. П., Юдина Т. Ф. Особенности получения и использования особочистых природных графитов 20

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Кийко В. С., Ищенко А. В. Результаты обследования неэксплуатированной известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов» 20

Перепелицын В. А., Пивинский Ю. Е., Бураков А. Д., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Дунаева М. Н., Пономаренко З. Г., Острякова И. В., Векшин К. М. Материаловедение китайского высокоглиноземистого шамота 21

Суворов С. А., Кузнецова О. С., Сакулин А. В., Скурихин В. В. Исследование сырьевой базы для изготовления алюмосиликатных дискретных материалов 22

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Аксельрод Л. М., Донич Р. А., Данилова Ю. В. Бетоны для изготовления монолитной футеровки элементов сталеразливочного ковша 23

Аксельрод Л. М., Москаленко О. А., Смертин В. В., Пицик О. Н., Киселёва Е. А. Термостойкие цельнокерамические плиты для шибберных затворов сталеразливочных ковшей 24

Аксельрод Л. М., Шаров М. Б., Смертин В. В., Пицик О. Н., Марясева О. А. Повышение коррозионной устойчивости периклазошпинельных огнеупоров для печей обжига цементного клинкера 24

Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Бочаров С. В. Концепция выбора огнеупоров для повышения эксплуатационной надежности футеровки электропечей 25

Байздренко В. С., Сошкин В. Е., Кумарин М. В. Высокотемпературный теплоизолятор ВР-350 (ВРП-350). Практика применения 25

Воронина О. Б., Мелихов А. А., Агишева М. В., Власов А. В. Виброформованные изделия для футеровки промежуточного ковша 25

Донич Р. А., Назмудинов Р. Ш. Горелочные камни для стекловаренных печей 26

Кондратьев Е. А., Соловьёв В. Ю. Импортзамещающая огнеупорная продукция Богдановичского ОАО «Огнеупоры» 26

Лялин В. К., Дёмин Е. Н. Биорастворимая волокнистая изоляция 27

Можжерин А. В., Маргшвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П. Совершенствование дизайна и материалов футеровки сталеразливочных ковшей 27

Назмиев М. И., Данилова Ю. В., Лаптев А. П. Саморастекающаяся периклазохромитовая масса 28

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. ВКВС на основе боксита с добавками огнеупорной глины как матричных систем высокоглиноземистых керамобетонов 28

Ряплова А. А., Кашеев И. Д., Поморцев С. А. Оптимизация состава бетона системы $Al_2O_3-SiC-C$ 29

Сакулин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С., Гвоздева И. А. Глиноземошпинельный и глиноземомагнезиальный бетоны для футеровки сталеразливочных ковшей 31

Ярушина Т. В., Латкин М. Ю. Шпинелеобразующие углеродсодержащие огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей 31

Ярушина Т. В., Марясев И. Г. Совершенствование технологии периклазохромитовых изделий для сводов тепловых агрегатов черной и цветной металлургии 32

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Андреев В. П., Медведев А. Н. Оборудование по отсечке шлака с конвертера во время слива стали из конвертера в сталеразливочный ковш 32

Вохмякова И. С., Стародумов А. В., Солодухин А. А. Измерительная система мониторинга температуры при термообработке огнеупорных материалов и изделий 32

Матюхин В. И., Матюхина А. В., Матюхин О. В. Принципы модернизации шахтных плавильных печей 33

Подковыркин Е. Г., Матюхин В. И., Павлова И. А., Матюхина А. В. Теплофизические особенности тепловой обработки мелкой фракции гипса в условиях роторно-вихревого агрегата 34

Пономарёв В. Б., Катаев А. В., Большеков П. А. Каскадная отмывка шлаков 35

Пономарёв В. Б., Лошкарёв А. Б., Кузнецов В. С. Пневматическая классификация сыпучих материалов 35

Савченко А. В. Сортировка сырого магнезита на дробильно-обогатительной фабрике ОАО «Комбинат «Магнезит» 36

Столярова В. Ю., Эрнандэс Г. Шибберный затвор системы NOVALCO® 37

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Вяжущие из шлаков алюминотермического производства и ячеистые бетоны на их основе. 37

Антонович В., Керене Я., Стонис Р., Борис Р., Шкалат Е. Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе. . . 38

Беляков А. В., Церман С. И. Механическая обработка огнеупорных изделий алмазным инструментом с режущим слоем дискретной структуры. 38

Дерябин В. А., Клевакина Е. В. Изучение возможности использования неорганических связующих для брикетирования порошкообразных материалов. 39

Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Трепалина Ю. Н., Перетоккина Н. А., Евтушенко Е. И., Гавшина О. В. Огнеупорные композиционные материалы на основе модифицированных искусственных керамических вяжущих. 40

Земляной К. Г., Кашеев И. Д., Устьянцев В. М. Исследование возможности оценки технологических свойств графита. . . . 40

Лысова Г. А., Боровик С. И., Попов Г. В. Изучение смачивающей способности периклаза каменноугольными пеками. 41

Михеев М. В., Бажин П. М., Столин А. М., Кузнецов Д. В. Исследование формемости силицидной керамики на основе дисилицида молибдена. 42

Пак Ч. Г., Абызов В. А., Серов П. И. Жаростойкие теплоизоляционные материалы на основе магнезимального связующего и огнеупорных волокон. 42

Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Карпец П. А., Острякова И. В., Смирнова В. В., Остряков Л. В. Формирование микроструктуры алюмопериклазоуглеродистых изделий. 43

Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Острякова И. В., Дунаева М. Н., Смирнова В. В. Шлакоустойчивость высокоглиноземистых миксерных изделий. 44

Полухин М. С., Плинер С. Ю., Кашеев И. Д. Высокопрочные магнийсиликатные стеклокерамические сферы, полученные путем электродуговой варки и диспергации расплавов. 45

Поморцев С. А., Кашеев И. Д., Борисова Ю. А., Ряплова А. А. Применение углеродного волокна для армирования структуры периклазоуглеродистых огнеупоров. 46

Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Бабкина Л. А., Солошенко Л. Н., Щербак Л. М., Тишина Т. Г. Сухая корундошпильная смесь с добавкой плавящейся алюмомагнезимальной шпинели производства ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного». . . 46

Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Низкоцементная муллитокорундовая саморастекающаяся бетонная смесь с добавкой пылевидного кварца. 47

Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П. Термостойкий муллитокорундовый огнеприпас повышенной прочности. 47

Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П., Тишина Т. Г., Бондаренко Е. А. Исследование корундооксидцирконийсиликатных и корундопериклазовых тиглей после испытаний при плавке коррозионно-стойких сплавов. 48

Промахов В. В., Жуков И. А., Ворожцов С. А., Платов А. В., Жуков А. С., Ворожцов А. Б. Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония. 48

Соков В. Н., Сокова С. Д. Монолитно-слоистые корундовые изделия с наноструктурированным переходным слоем. 49

Соколов В. А., Махов С. В. Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры для плавки алюмоборосиликатного стекла Е. 50

Столин А. М., Михеев М. В., Бажин П. М., Кузнецов Д. В. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях механических воздействий. 51

Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Свойства периклазовых карбонированных огнеупоров с использованием углеродистых пластифицирующих гранул. 52

Суворов С. А., Туркин И. А. Корундоциркониевые материалы и изделия. 53

Узберг Л. В., Устьянцев В. М. Исследование продуктов обжига известеобжигательной печи. 53

Чижигов А. П., Бажин П. М., Столин А. М., Кузнецов Д. В. Разработка и получение наноразмерной оксидной керамики методом СВС-экструзии. 54

Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егизарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Каменских В. А. Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата печь-ковш. 55

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Амелин А. В., Коверзин А. М., Толстов С. В., Календа А. В., Катанаев С. А. Опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». 55

Вохмякова И. С., Горбачёв В. А., Солодудин А. А. Анализ футеровки обжиговых конвейерных машин для производства железорудных окатышей. 55

Гареев Р. Р. Совершенствование схемы футеровки сталеразливочных ковшей ККЦ ОАО ЧМК. 56

Егоров И. В., Попов А. Ю., Засолоцкий М. А. Опыт применения огнеупорных материалов компании «Кералит» для футеровки системы желобов доменных печей. 57

Каменских В. А., Кашеев И. Д., Гуляев А. А. Исследование карбидкремниевых бетонов после службы в подине термической печи. 57

Кудряш М. Н., Тарасов Д. А., Тарасов А. А. Использование полых корундовых микросфер в керамических изделиях. 59

Плюхин П. В., Архипов А. М., Чашкин М. А., Новиков В. Г., Ишутин В. В. Опыт сотрудничества Группы Магnezит и ГУП «ЛПЗ». 59

Поваляев Д. А., Федькин М. Е. Шоткрет-технология в современной металлургии. 59

Прошкин А. В., Сакулин А. В., Скурихин В. В., Кузнецова О. С. Муллитокремнеземистые изделия для кладки печей обжига анодов. 60

Съёмщиков Н. С., Зуев А. С. Футеровка и вспомогательные материалы для кислородного конвертера. 61

Фехнер Р. Концепция ухода за футеровкой конвертера с использованием неформованных огнеупорных материалов. Результаты применения. 61

Харин И. В., Турчин М. Ю. Положительный опыт Группы Магnezит в строительстве шахтных регенеративных печей. 61

Целых Г. В., Макаревич А. Н. Опыт переплава легированного скрапа Б26 в ДСП-100 ОАО ЧМК. 62

Шешуков О. Ю., Метёлкин А. А., Кашеев И. Д., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егизарьян Д. К., Овчинникова Л. А., Цепелев В. С. Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров. 63

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

© К. т. н. С. И. Боровик, Р. Т. Аскарар

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), г. Челябинск, Россия

В настоящее время широкое применение во всем мире получили углеродсодержащие огнеупоры. Введение в шихту углеродных материалов позволяет значительно улучшить эксплуатационные свойства огнеупоров, функция которых заключается в повышении термостойкости огнеупора и предотвращении проникновения шлака в огнеупоры вследствие низкой смачиваемости углерода шлаком.

Наиболее распространенными и перспективными углеродными материалами являются средне- и высокотемпературные пеки каменноугольного и нефтяного происхождения. Известно, что пек является остаточным продуктом термической переработки смолы коксования каменных углей, нефтяных фракций, представляет собой сложную полидисперсную систему высококонденсированных карбо- и гетероциклических соединений и служит источником загрязнения окружающей среды канцерогенными веществами.

По данным Всемирной организации здравоохранения, заболеваемость населения раком зависит от действия канцерогенных веществ, в частности полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), отнесенных к первому классу опасности по воздействию на организм человека. Для бенз(а)пирена, общепринятого индикатора канцерогенной опасности, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет $0,15 \text{ мкг/м}^3$. Бенз(а)пирен присутствует в смолистых веществах, содержащихся в продуктах пиролиза, и образуется при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ при совместном пиролизе алифатических и ароматических углеводородов или при неполном сгорании топлива при $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Максимальный выход бенз(а)пирена наблюдается при температуре пиролиза около 800°C . Бенз(а)пирен, как чистое вещество, формально не может быть отнесен к опасным для человека соединениям из-за отсутствия случаев профессионального рака у работающих с ним людей. Однако присутствие бенз(а)пирена в количествах, превышающих ПДК, наряду с наличием в окружающей среде модификаторов (фенола, углеродистой пыли) может быть опасным в отношении возникновения риска раковых заболеваний. В ОАО «Комбинат «Магнезит» в производстве углеродсодержащих огнеупоров используют высоко- и среднетемпературные пеки фирмы «Carbores» в твердом агрегатном состоянии. Пековая пыль в воздух рабочей зоны производственных цехов попадает при транспортировке, на технологических переделах смешивания, прессования и термообработки. Поэтому актуальной с точки зрения опасного воздействия канцерогенных веществ на работников цеха является оценка содержания бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны.

В работе проведены сравнительный анализ содержания бенз(а)пирена в пеках отечественного и импортного

производства и оценка загрязнения воздуха рабочей зоны канцерогенными веществами производственных помещений смесительно-прессового и обжигового цехов. Содержание бенз(а)пирена определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» с флуориметрическим детектированием. Результаты определения бенз(а)пирена в пробах углеродных материалов представлены в таблице. Сравнительный анализ содержания бенз(а)пирена в пеках отечественного и импортного производства показал, что в средне- и высокотемпературных каменноугольных пеках ООО «Мечел-Кокс» содержание бенз(а)пирена примерно в 6–8 раз больше, чем в пеках Carbores F112M и Carbores P. Следовательно, на производстве предпочтительнее использовать импортные пеки вследствие их меньшей канцерогенной активности.

Отбор проб для количественного анализа концентрации бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны проводили на рабочих местах бегунщика, машиниста крана, прессовщика и обжигальщика УПиФОИ № 2 ЦМИ-1. Результаты количественного анализа показали, что концентрация бенз(а)пирена в местах отбора проб ниже ПДК примерно на два порядка. Массовая концентрация бенз(а)пирена на рабочем месте бегунщика смесительных бегунов составила $0,0072 \text{ мкг/м}^3$, машиниста крана $0,0032 \text{ мкг/м}^3$, прессовщика огнеупорных изделий $0,0021 \text{ мкг/м}^3$; минимальная концентрация зафиксирована на рабочем месте обжигальщика на печах УООИ — $0,0011 \text{ мкг/м}^3$. Таким образом, концентрация бенз(а)пирена, определенного в воздухе рабочей зоны вблизи технологического оборудования цеха УПиФОИ № 2 ЦМИ-1 в период изготовления углеродсодержащих огнеупоров, примерно на 2 порядка ниже ПДК, что обусловлено незначительным количеством дозированного порошкообразного пека (1–2 %), отсутствием высоких температур смешивания, прессования и термообработки.

Полученные результаты позволяют заключить, что использование каменноугольных пеков Carbores в производстве углеродсодержащих огнеупоров исключает опасность профессионального риска раковых заболеваний и канцерогенного действия пека на работников.

Материал	Концентрация бенз(а)пирена, ppm	Требования международных стандартов, ppm
Carbores T10 (смола)	210	300–500
Carbores F112M	140	330–500
Carbores P	50	449
СТП 000 «Мечел-Кокс»	820	—
ВТП 000 «Мечел-Кокс»	390	—
Смола 000 «Мечел-Кокс»	260	—

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УХОДА ЗА ТВЕРДЕЮЩИМ БЕТОНОМ И ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЗЕМЕЛЬ ГЛИНИСТЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СТРОЙИНДУСТРИИ

© Д. т. н. С. Я. Давыдов, д. э. н. А. Н. Сёмин

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

Для интенсификации твердения бетон укрывают пароводонепроницаемой пленкой и выдерживают его в замкнутом таким образом объеме до набора проектной или критической относительно влагопотерь прочно-сти бетона (Центральный научно-исследовательский и проектно-экспериментальный институт организации, механизации и технической помощи строительству Госстроя СССР. Руководство по применению полимерных пленок для ухода за твердеющим бетоном в условиях сухого жаркого климата. М., Стройиздат, 1981 г.). При производстве бетонных работ могут применяться пароводонепроницаемые пленки, выпускаемые отечественной промышленностью на основе естественных, искусственных и синтетических полимеров, в том числе с функциональным защитным покрытием (металлизованные). Применяемые полимерные пленки должны обладать достаточными прочностью, эластичностью, пароводонепроницаемостью на период эксплуатации, а также свариваться при температуре текучести полимера, склеиваться или сшиваться между собой. При непосредственном укрытии бетонной поверхности целесообразно применять полиэтиленовые и поливинилхлоридные пленки толщиной 100–200 мкм, полиэтилентерефталатные толщиной до 50 мкм; в инвентарных устройствах ограждение следует выполнять из пленки толщиной 150–250 мкм, полиэтилентерефталатной — толщиной от 50 мкм и выше. Полотнище из полимерной пленки необходимо укладывать либо непосредственно на поверхность бетона, либо с образованием воздушного зазора (до 10 см) над бетоном.

Ландшафты, нарушенные при добычных работах глинистых сырьевых материалов стройиндустрии для производства керамических материалов и изделий, требуют рекультивации. Эта проблема является весьма актуальной, поскольку ежегодные площади нарушенных земель, требующих рекультивации, увеличиваются на 10 тыс. га в год.

Глинистые почвы отличаются большой плотностью, легко слипаются, являются тяжелыми и труднообрабатываемыми, содержат 80 % глины и 20 % песка. Такие почвы не рассыпаются и во время перекопки образуют крупные трудноразбиваемые комья. Глинистая почва содержит мелкие почвенные частицы (0,01 мм), между которыми практически нет свободного пространства. Несмотря на то что глинистые почвы богаты минеральными веществами и микроэлементами, растения не всегда могут их поглотить. Глинистые почвы холодные, из-за своей плотной структуры они плохо прогреваются, а некоторые участки почвы вовсе остаются непрогретыми и холодными. Улучшить качество глинистой почвы может регулярное внесение разрыхляющих

компонентов, таких как крупнозернистый песок, торф, зола, известь, а для создания хорошей питательной среды — компост и навоз. Внесение песка на глинистых почвах берется из расчета 30–40 кг/м², что значительно снижает их влагоемкость и повышает теплопроводность.

П. Н. Штейнберг в своей книге «Обиходная рецептура садовода. Золотая книга садовода, проверенная временем» (изд-во: АСТ, Полиграфиздат, 2010 г.) для улучшения глинистой почвы рекомендует добавлять дробленый кирпич. Мелко раздробленный кирпич просеивается через крупное решето, разбрасывается по земле слоем 9–13 см, а затем вместе с удобрением вносится в почву. Повторяя эту операцию несколько лет подряд, можно улучшить почву до неузнаваемости, причем результаты получаются тем лучше, чем глубже производится перекопка. Аналогом кирпичу может выступить зола различных сорных трав и земляных веществ, еще лучше — пережженный торф.

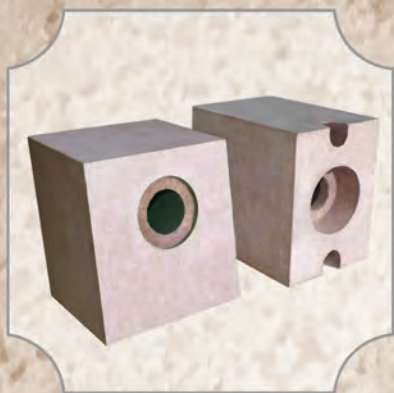
Современная экономика все чаще базируется на энерго- и ресурсосберегающих технологиях. Важнейшим звеном реформирования экономики страны становится сокращение издержек во всех отраслях народного хозяйства, причем в основе этого процесса лежит энергосбережение. Наблюдается тесная связь между экологическими проблемами и энергосбережением. Ускорить процессы, связанные с выращиванием сельскохозяйственных культур на глинистых почвах, можно, используя специальное укрывное устройство. Устройство для укрытия растений на полях и в больших тепличных хозяйствах (с/к «Шиловский» в Свердловской обл.) без дополнительных нагрузок располагается на гибких связях без провисания как в процессе его движения, так и в покое. Повышение надежности, долговечности и эффективности работы укрывного устройства обеспечивают следующие технические решения: наличие поперечной тяги поверх тяговых гибких связей с возможностью скольжения по ним; использование упругих элементов дополнительных гибких связей; приравнивание диаметра дополнительного барабана к диаметрам приводного барабана и приводным шкивам. Устройство отличается от известных легкостью подвижных элементов, отсутствием каких-либо направляющих и повышенной надежностью.

Испытания устройства подтвердили работоспособность конструкции. Следует отметить, что на полях и в больших тепличных хозяйствах можно регулировать высоту полотна вслед растущим растениям. При этом создается парниковый эффект для ускоренного процесса гниения смесей почвы с продуктами распада



ЗАО «НТЦ «Бакор» предлагает
новые эффективные огнеупорные материалы
циркониевого и корундового составов

Горелочные блоки



Подпятники и пяты
влетов горелок



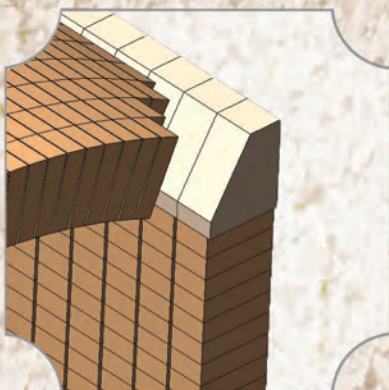
Шиберы и экраны



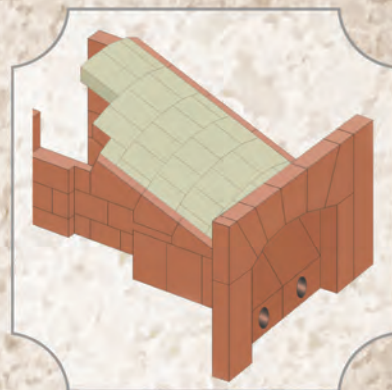
Арки загрузочных
карманов



Верхние ряды
футеровки стен печи,
примыкающие к своду



Свод печи



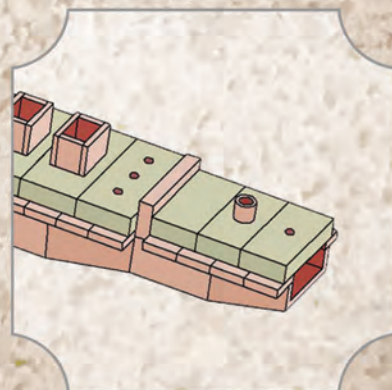
Выстилка влетов
горелок



Кольцо рекуператора



Плиты перекрытия



ЗАО «НТЦ «Бакор»
142172, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17
Тел.: +7 (495) 580-56-56
E-mail: do@ntcbakor.ru. Сайт: www.ntcbakor.ru

и роста растений. Использование устройства для дополнительного укрытия растений в отапливаемых тепличных хозяйствах позволяет значительно снизить энергозатраты, а при укрытии растений на полях неза-

щищенного грунта — сократить потери продукции, защитить растения от осенних и весенних заморозков и кислотных дождей, получить экологически безопасные продукты.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© К. т. н. А. В. Заболотский

ОАО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Термомеханические нагрузки часто являются причиной выхода из строя футеровки металлургических агрегатов. Футеровка в процессе эксплуатации подвергается термическим ударам при заливке металла и контакте с холодным атмосферным воздухом. Прогнозирование поведения огнеупоров с учетом термических ударов дает преимущества разработчикам огнеупоров, избавляя от необходимости постановки многочисленных экспериментов, но является сложной вычислительной задачей. Во-первых, огнеупоры обладают нерегулярной структурой, а во-вторых, могут содержать скрытые дефекты, заложенные на стадии их производства. Комплексное применение современных расчетных методик в совокупности с моделированием микроструктуры огнеупоров позволяют рассчитывать наиболее вероятные траектории трещин, которые могут образоваться в футеровке при заданном режиме эксплуатации или при термическом ударе, и оценивать саму вероятность их появления.

В настоящее время существует широкий выбор методик определения термостойкости огнеупора в тех

или иных условиях — от эмпирических выражений, позволяющих на основании результатов лабораторных тестов определить, выдержит ли огнеупор заданную термическую нагрузку (не давая информации о геометрии возможной трещины и зоне ее возникновения), до сложных вычислительных методов, позволяющих последовательно выявить температурное поле в футеровке, поле термических напряжений и построить траекторию возможной трещины.

На примере футеровки патрубков циркуляционного вакууматора и крышки установки VD-VOD показана методика применения комплексного подхода, заключающаяся в расчете нестационарных температурных полей футеровки и использовании полученного результата для моделирования разрушения футеровки. Для моделирования роста трещин применены методы теплового смещения и метод клеточных автоматов. Для успешного применения последнего метода была специально разработана фрактальная модель структуры огнеупора. Результаты расчетов в целом демонстрируют картину разрушения огнеупоров, зафиксированную в действительности.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТИГЛЕЙ И ДРУГИХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ

© И. А. Иконникова¹, Е. З. Коварская², д. т. н. Б. Л. Красный¹, д. т. н. И. Б. Москобенко², д. т. н. А. И. Потапов³¹ ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия² ООО «Звук», Санкт-Петербург, Россия³ ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

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

Надежную оценку свойств огнеупорных изделий с обеспечением сплошного контроля в настоящее время можно получать, применяя методы неразрушающего контроля (НК). Все большее распространение для НК таких изделий начинают находить акустические методы, основанные на определении скорости распространения акустических волн C_L по результатам измерения частот собственных колебаний (ЧСК) изделий. Наиболее простыми изделиями с точки зрения организации НК и разработки методик контроля являются кирпичи прямые. Однако и для изделий достаточно сложных форм также могут быть разработаны специальные методики экспресс-контроля, основанные на применении акустических методов. Примером успешного использования акустического метода является контроль такой сложной и ответственной продукции, как тигли, для

которых оценка свойств каждого единичного образца является условием его успешной эксплуатации. Это тот случай, когда характеристики партии, полученные при выборочном контроле, не могут гарантировать качественную оценку работы каждого изделия из партии. Поскольку эксплуатация тиглей обычно циклический процесс, то кроме исходных характеристик важную роль играет изменение их свойств по мере эксплуатации. Таким образом, для этого вида изделий особенно важно обеспечение возможности сплошного НК как при их изготовлении, так и по мере эксплуатации.

Возможность и целесообразность неразрушающего акустического контроля наглядно подтверждается 10-летней успешной эксплуатацией в ЗАО «НТЦ «Бакор» измерителя частот собственных колебаний «Звук-203М» применительно к контролю высокоогнеупорных тиглей для плавки металлов и сплавов. Контроль производится путем измерения ЧСК и определения приведенной C_L по специально разработанной методике контроля. При этом определены допустимые интервалы изменения физико-механических свойств изделий, изготовленных из различных материалов. На предприятии ЗАО «НТЦ «Бакор» выпускаются четыре основные марки керамических тиглей. Кроме того, имеется большой ассортимент тиглей по размерам. Опытным

путем в результате обработки статистических данных были установлены оптимальные диапазоны параметра C_L , которые позволяют судить о степени спекания и качестве тиглей различных марок: корундомуллитокорундиевых — 2500–2800 м/с, муллитокорундовых — 3000–3500 м/с, корундовых — 3500–4500 м/с, периклазовых — 5400–6000 м/с.

Использование акустического метода контроля позволяет с помощью приборов типа «Звук» вести 100 %-ный НК огнеупорных изделий из различных технологических партий, оценивать их пористость, кажущуюся плотность и прочность по заранее определенным корреляционным зависимостям, а также осуществлять подбор комплектов изделий с заданными физико-механическими свойствами. Результаты, накопленные в ходе испытаний и использования НК для контроля качества огнеупорных изделий, позволяют приступить к более широкому освоению НК изделий различных типов и назначения. Это целесообразно проводить в рамках программ, специально разрабатываемых и согласованных с изготовителями и потребителями соответствующей огнеупорной продукции. Проект подобной программы был представлен на предыдущей ежегодной международной конференции огнеупорщиков и металлургов в апреле 2014 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

АУТСОРСИНГ В МЕТАЛЛУРГИИ

© А. В. Косоногов

ОАО «ВМЗ», Инженерно-технологический центр, г. Выкса Нижегородской обл., Россия

В настоящее время не существует однозначного мнения по поводу эффективности технического аутсорсинга на металлургических предприятиях России. Когда речь заходит о передаче значимых технологических функций, например обеспечения огнеупорами тепловых агрегатов, возникают негативные мнения. При этом аутсорсинг широко используется на металлургических предприятиях Европы и США.

Комплексное обеспечение огнеупорами предполагалось на производственной площадке филиала ОАО «ОМК-Сталь» (далее Филиала) изначально, но передача сторонней организации столь значимых функций вызвала большие опасения. Тем не менее от данной идеи не отказывались и долгое время прорабатывали ее. К более решительным действиям в данном направлении приступили с приходом нового руководства Филиала. Для оценки возможности перехода на аутсорсинг была проделана основательная подготовительная работа: выполнен расчет существующих затрат на огнеупоры и работы по футеровке, проанализирован опыт работы металлургических предприятий Европы и России, проведено множество переговоров как с потенциальными поставщиками услуг, так и со специалистами заводов, где аутсорсинг был уже внедрен. В итоге в качестве модели была принята одна из схем аутсорсинга, действующего в Европе, а именно: на компанию-аутсорсе-

ра возлагались функции по обеспечению огнеупорами (включающие определение потребности в огнеупорах, содержание склада, доставку огнеупоров до объекта ремонта) и работы по футеровке тепловых агрегатов. Оплата за услуги осуществлялась, исходя из объема выплавленной стали. Для минимизации рисков в качестве потенциальных компаний-аутсорсеров были выбраны лидеры огнеупорной отрасли — компании RHI AG, Австрия, и Группа Магnezит.

В апреле 2013 г. был заключен договор с компанией «РХИ ВОСТОК СЕРВИС» на комплексное сервисное обслуживание сталеразливочных ковшей сроком на 1 год. Ожидался сложный переходный период, но благодаря точно расписанным функциям и ответственности каждой из сторон опасения не оправдались. Компания-аутсорсер незамедлительно включилась в работу и начала постепенно улучшать показатели стойкости и удельного расхода огнеупоров. По результатам совместной работы за год были достигнуты следующие показатели:

- снизились удельные затраты на обеспечение огнеупорами сталеразливочных ковшей на 10 %;
- повысилась стойкость футеровки сталеразливочных ковшей на 8 %;
- высвободилась часть оборотных средств Филиала за счет снижения объема складских запасов;

- снизились затраты на приобретение машин и оборудования для выполнения футеровочных работ;
- снизилась аварийность работы цеха за счет снижения количества нештатных ситуаций, обусловленных проникновением металла через кожух стале-разливочного ковша.

На основании полученного опыта в настоящее время на Выксунской производственной площадке на аналогичный аутсорсинг переведены участок по подготовке сталеразливочных ковшей СПЦ ОАО «ВМЗ» и участок по подготовке ДСП Филиала. Аутсорсером на

этих участках путем проведения тендера определено ООО «Металл Проект Сервис». Кроме того, активно ведутся работы по передаче на обслуживание участка по подготовке промежуточных ковшей Филиала.

Таким образом, технический аутсорсинг возможен и эффективен на металлургических предприятиях России в том случае, если обе компании заинтересованы в долгосрочном и взаимовыгодном сотрудничестве. Минимизация рисков достигается путем детальной проработки юридической и регламентирующей документации.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ ПЛАВЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский, Л. А. Карпец, А. В. Федоровцева, Л. В. Остряков, А. Ю. Колобов

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

ОАО «Первоуральский динасовый завод» в настоящее время осуществляет производство расширенного ассортимента плавленных энергоплотных материалов, вещественный состав которых описывается многокомпонентной системой $Al_2O_3-TiO_2-Cr_2O_3-MgO-SiO_2$. Из теории и практики производства и службы общеизвестно, что относительная износостойчивость большинства плавленных огнеупорных материалов в службе примерно на 30–40 % выше, чем у их спеченных аналогов идентичного химико-минерального состава, и это обусловлено генетическими факторами. В связи с этим генеральным планом завода предусмотрено дальнейшее развитие производства этих и других плавленных материалов и изделий как для собственных нужд, так и для сторонних потребителей.

ОАО «Динур» имеет 20-летний опыт промышленного производства плавленной шпинели нестехиометрического состава, белого и четырех разновидностей легированных корундов, корундомуллита, муллита, форстерита, кремнеземистого (кварцевого) стекла, волластонита и других плавленных материалов. В результате многолетнего опыта огнеупорного материаловедения установлено, что каждый плавленный материал, как и любой искусственный камень, имеет более 30 физико-химических, теплофизических, термомеханических свойств и функциональных технических характеристик в зависимости от сферы его применения. Специфика условий эксплуатации огнеупоров в современных тепловых агрегатах предъявляет высокие требования к показателям качества и главным служебным свойствам сырьевых материалов и огнеупорной продукции. С учетом этого в Инженерном центре завода разработана и успешно применяется своя методология оценки качества плавленных материалов, включающая комплекс стандартных и новых целевых методов определения химического и минерального составов, микроструктуры, открытой и закрытой пористости, истинной и кажущейся плотности, термостойкости и механической прочности.

Для сопоставимости результатов всех методик используются предварительно подготовленные дроблением монофракционные пробы плавленных огнеупорных материалов с постоянным размером частиц (зерен) 3–6 мм. Именно такой унифицированный размер зерен испытываемых материалов является наиболее оптимальным, так как показатели многих минеральных веществ (например, пористость, плотность, термостойкость, прочность и др.) значительно зависят от масштабного фактора, а некоторые — еще и от геометрии образца.

Химический состав определяется по стандартным методикам, применяемым для соответствующих материалов, количественный минеральный (фазовый) состав и микроструктура — минералого-петрографическим и рентгенофазовым анализами в лаборатории материаловедения и ЦЗЛ. Для определения механической прочности монофракционной пробы используется метод сжатия (испытания на раздавливание) в стальной цилиндрической форме при давлении штампа до 1,0 МПа. Подобным стандартизированным методом оценивают прочность дорожно-строительного щебня.

В Инженерном центре завода разработана и постоянно используется оригинальная методика определения термостойкости плавленных материалов путем термоциклирования постоянной навески по заданному режиму, резкого охлаждения в воде и расчета потери массы ($-\Delta m$) вещества вследствие термоударов. Ниже приведены усредненные результаты определения по данной методике термостойкости ряда плавленных материалов и их ТКЛР:

Материал	Термостойкость ($-\Delta m$), %	ТКЛР, $10^{-6}/град$
Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3,6	4,5–5,3
Периклаз	15,7	13,5–16,0
Диоксид циркония $ZrO_2(CaO)$	10,4	10,0–11,0
Кварцевое стекло SiO_2	0,6	0,5

Экспериментальные значения термостойкости, выраженные в виде $-\Delta t$, %, в целом вполне согласуются с ТКЛР этих материалов, что свидетельствует о достоверности применяемого метода. Таким образом, комплекс методов определения главных характеристик и свойств позволяет достаточно объективно и полно

оценить качество плавящихся зернистых материалов. Получаемая информация необходима для дальнейшего улучшения качества, совершенствования технологии производства и расширения ассортимента композиционных плавящихся огнеупорных материалов и плавящихся изделий.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОГНЕУПОРОВ БУДУЩЕГО

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын¹, д. т. н. Ф. Л. Капустин², д. т. н. О. Ю. Шешуков³,
А. В. Яговцев¹, Л. В. Остряков¹, В. Н. Мерзляков⁴, Д. Б. Ходенев⁴

¹ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск, Россия

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

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

⁴ ОАО «НПО ВостИО-Урал», г. Екатеринбург, Россия

В последние годы в зарубежной и отечественной научной периодической печати появились суждения о том, что в современной огнеупорной науке и практике возник своего рода кризис в связи с отсутствием на рынке новых высокоэффективных материалов и прорывных технологий их производства. Например, со времени широкого внедрения в пирометаллургию прогрессивных оксидоуглеродистых огнеупоров прошло уже более 30 лет. Авторами сделана попытка высказать свое частное мнение по вопросу грядущего развития огнеупорной отрасли на основе анализа пяти главных факторов: кларка химических элементов в литосфере, гидросфере и атмосфере, относительной износостойчивости тугоплавких минералов, технологичности материалов, экологичности веществ и экономических показателей (цена – качество) производства.

В настоящее время в технологии используют наиболее тугоплавкие неорганические вещества (~120 наименований), являющиеся различными соединениями всего 20 химических элементов таблицы Д.И. Менделеева. Однако имеются еще весьма значительные резервы в расширении ассортимента огнеупоров, так как, по нашим ориентировочным оценкам, в 20-компонентной системе этих элементов имеется более 200 бинарных и тройных соединений с температурой плавления более 1550 °С. Ранее (1980 г.) нами было установлено, что главным количественным оценочным критерием для прогнозирования относительной износостойчивости является термоэнергоплотность вещества T_d , кДж/(см³ · град), равная произведению энергоплотности E на температуру плавления T огнеупорного минерала: $T_d = E \cdot T = \frac{\Delta G}{V} \cdot T = \frac{\Delta G}{M/d} \cdot T = \frac{\Delta G \cdot d}{M} \cdot T$,

где ΔG — изменение энергии Гиббса, кДж/моль; M — молекулярная (молярная или атомная) масса, г/моль; d — плотность (истинная), г/см³; V — молярный (атомный) объем, см³/моль.

Среди всех известных природных и искусственных неорганических соединений наибольшей энер-

гоплотностью и температурой «плавления» (в нейтральной среде) обладает углерод (графит и алмаз); $T_d \approx 400 \cdot 10^3$ кДж/(см³ · град). Расчетное значение T_d наиболее доступных сырьевых огнеупорных минералов снижается в ряду: графит, карбид кремния, CaZrO₃, ZrO₂, периклаз, корунд, шпинель MgAl₂O₄, бонит, CaO · 6Al₂O₃, ларнит β-Ca₂SiO₄, «доломит» (CaO · MgO), известь CaO, муллит 3Al₂O₃ · 2SiO₂, форстерит Mg₂SiO₄, магнезиохромит MgCr₂O₄, циркон ZrSiO₄, эскалит Cr₂O₃, лешательерит (кремнеземистое стекло) SiO₂. В группу пяти наиболее износостойчивых тугоплавких минералов входят графит, карбид кремния, оксидные соединения и твердые растворы циркония, периклаз и корунд. Вторая группа также достаточно стойких материалов представлена шпинелью, бонитом, ларнитом, «доломитом» (продукт термообработки природного CaMg[CO₃]₂) — CaO · MgO и известью. Запасы природного и техногенного минерального сырья этой группы почти на 3 порядка превосходят запасы первой группы. С учетом многочисленных положительных свойств и специфических технических характеристик минералы второй группы значительно расширят ассортимент и объемы производства огнеупоров даже в ближайшем будущем. Уже в наше время наблюдается в мире своего рода ренессанс доломитовых огнеупоров, но модифицированного композитного состава с учетом последних достижений органической и неорганической химии. При этом известковая и доломитовая футеровка ($T_{пл}$ соответственно 2625 и 2370 °С) обладает наивысшей рафинирующей способностью к черным, благородным и редким металлам. Также расширяется производство бонитовых огнеупоров, имеющих в отличие от корунда ряд других, более ценных физико-химических свойств. С учетом высокой энергоплотности в будущем широкое развитие получат сиаконы (система Si–Al–O₂–N₂–R₂O₃) и бескислородные соединения из класса карбидов, нитридов (особенно TiN), оксикарбидов, боридов и др.

Экологический фактор существенно влияет на развитие огнеупоров, поэтому будет снижаться до минимума производство хромсодержащих огнеу-

поров и силикозоопасных материалов. Этот фактор может серьезно ограничить ассортимент огнеупоров будущего. Два важнейших взаимосвязанных фактора — технологичность и экономичность имеют всегда определяющее (интегральное) значение и зависят от всех трех предыдущих. Эти факторы обеспечивают разработку новых энерго-, материало- и ре-

сурсосберегающих нано-, плазмо- и СВЧ-технологий производства, а также высокоэффективного применения новых поликомпонентных композитных огнеупоров. Генератором оптимизации ассортимента, качества и технологий является научно-технический уровень развития главных отраслей — потребителей огнеупоров.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ГЕНЕЗИС ТРЕЩИН В ОГНЕУПОРАХ

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын, Л. В. Остряков, И. В. Острякова

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

Макро- и микротрещины являются частыми двухмерными дефектами макро- и микроструктуры большинства огнеупорных изделий, образующимися как при изготовлении, так и особенно в процессе службы огнеупоров в различных тепловых агрегатах. Согласно статистике, примерно 30 % футеровки выходит из строя вследствие формирования трещин и сколов. Выявление скрытых макро- и микротрещин в огнеупорной продукции ответственного назначения, например, в корундографитовых изделиях сталеразливочного тракта МНЛЗ в ОАО «Динур», осуществляется методом рентгеновской диагностики.

В настоящем сообщении обобщены результаты многолетних исследований трещин, возникающих в огнеупорных изделиях во время производства (первичные) и в процессе эксплуатации (вторичные). На основании системного анализа разработана классификация трещин по происхождению (генезису). В основу генетической классификации положены следующие главные критерии: температура зарождения трещины, причины образования этого дефекта структуры, физико-химический механизм развития микро- и макротрещиноватости. В группу «холодных» трещин отнесены: механогенные, кристаллизационные (в водосодержащих бетонах), гидратационные, сушильные, перепрессовочные, криогенные и биогенные. Образование этих трещин обусловлено как внутренними напряжениями вследствие положительного или отрицательного изменения объема и особенно часто внешними механическими нагрузками (механогенные трещины при дроблении и измельчении твердых минеральных сырьевых материалов, перепрессовочные двухмерные дефекты и др.).

В последние годы открыто активное участие микроорганизмов в разрушении строительных материалов — явление биокоррозии — образования микротрещин в бетонах, содержащих фосфатные и сульфатные соединения. Оказалось, что некоторые фосфаты, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов являются питательной средой для бактерий, разрушающих строительные и огнеупорные материалы.

Более многочисленны и разнообразны по своему происхождению «горячие» трещины, возникающие, как правило, в изделиях с уже сформированной

(упрочненной) керамической или плавленной микроструктурой. Температурный уровень образования «горячих» трещин от 20 до 1600 °С (точнее, до температуры перехода материала в термопластичное состояние). Группа «горячих» первичных и вторичных трещин включает две генетические подгруппы: термическую и физико-химическую, возникающие соответственно за счет напряжений первого и второго родов (по К. К. Стрелову). Образование термических трещин обусловлено напряжениями первого рода, возникающими при нагревании и особенно при охлаждении изделий (футеровки). Интенсивность трещинообразования первой группы определяется термостойкостью огнеупоров, которая, в свою очередь, зависит от многих свойств и характеристик материалов: ТКЛР, теплопроводности, температуропроводности, модуля упругости, скорости изменения температуры, геометрии изделия и др. К второй «горячей» подгруппе относятся трещины, зарождение и рост которых происходит в условиях стационарного и переменного высокотемпературного воздействия вследствие различных физико-химических процессов, сопровождающихся как положительным, так и отрицательным изменением объема материала. К ним, в частности, относятся трещины диссоциации (декарбонизации, дегидратации, сублимации, испарения), химических реакций (синтез новообразований, окисление, восстановление, газотранспортные реакции), реакции диспропорционирования низших оксидов (реакция Белла – Будуара и др.), а также образование трещин при охлаждении плавнелитых блоков.

Способность к трещинообразованию определяется ударной вязкостью материала. Наименьшую ударную вязкость имеют хрупкие минералы, обладающие совершенной спайностью. Например, периклаз обладает тремя параллельными системами плоскостей спайности (параллельно граням куба) и шестью плоскостями отдельности (параллельно граням ромбодекаэдра). Аналогично 4 плоскости спайности имеют бонит $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и β -глинозем. Карбид кремния, кварц, корунд, шпинель, хромит и многие другие тугоплавкие минералы спайностью не обладают, однако отличаются повышенной хрупкостью (например, SiC). Склонность к трещинообразованию,

как и пониженная твердость, улучшает размолюемость материала, однако в большинстве случаев (при повышенном ТКЛР) снижает термостойкость огнеупоров.

Нами предложена также классификация трещин по масштабному фактору: магистральные макротрещины, длина которых соизмерима с размером минимальной плоскости кирпича; межзерновые (межагрегатные) длиной 1–10 мм; внутризерновые (агрегатные) и кристаллитные (внутри кристаллов). Показан также обратимый переход поры в макротрещины и наоборот при службе огнеупоров. Генезис трещин определяется при комплексном визуальном наблюдении и наиболее полно при минералого-петрографическом исследовании микроструктуры огнеупоров. Информация о генезисе макро- и

микротрещин необходима для диагностики технологического брака огнеупорной продукции, а также для выявления причин и механизма износа изделий при службе.

Эффективным направлением существенного повышения термостойкости, ударной вязкости и других термомеханических показателей огнеупоров, особенно углеродсодержащих, является армирование тугоплавкими неорганическими волокнами и тканями (графитовыми, алюмосиликатными, металлическими и др.), а также нитевидными кристаллами (усы, вискерсы). Кроме того, формование изделий из хрупких материалов следует проводить не на фрикционных прессах многократного ударного воздействия, а на гидравлических путем постепенного увеличения удельного давления.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ФОСФАТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© К. т. н. В. А. Абызов, Е. Н. Ряховский

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), г. Челябинск, Россия

Материалы на основе алюмофосфатных связующих (АФС) отличаются высокой огнеупорностью, термостойкостью, низким смачиванием расплавами металлов и шлаков. Основным фактором, сдерживающим их широкое применение, является высокая стоимость, в связи с чем актуальность приобретают вопросы разработки связующих на основе доступного недорогого сырья. Перспективным в этом отношении представляется применение шлаков переработки вторичных алюминиевых сплавов, богатых глиноземом.

Были исследованы шлаки ОАО «Сухоложский завод вторичных цветных металлов» как текущего выхода, так и отвалы. Установлено, что отвалы содержат дисперсный металлический алюминий в количестве 30–35 %, глинозем различных модификаций и гидроксид алюминия (в пересчете на Al_2O_3) 25–40 %. Кроме того, присутствуют примеси — хлористый натрий и калий, примеси оксидов магния, кремния и железа. Традиционные пути переработки шлаков предполагают для удаления хлоридов либо обжигать шлак, либо выщелачивать соли водой, чтобы в дальнейшем получить наполнитель или сырье для глиноземистого цемента. Хлориды щелочных металлов очень активны и затрудняют применение шлака в сочетании с любым вяжущим.

Установлено, что шлак благодаря присутствующим в нем алюминию и примесям активно взаимодействует с ортофосфорной кислотой (ОФК) даже после обжига, поэтому он представляет интерес с точки зрения получения жидких АФС. Получены жидкие фосфатные связки со степенью замещения водорода в молекуле кис-

лоты примерно от 0,5 до 1. Примеси TiO_2 , Fe_2O_3 и MgO не ухудшают свойства связки, также образуя фосфаты. Полученная связка может быть использована для производства фосфатного газобетона или тяжелого бетона.

В дальнейшем на полученном АФС были разработаны составы фосфатного газобетона с использованием в качестве заполнителя предварительно промытого и прокаленного шлака фракции мельче 3 мм, в качестве газообразователя вводили добавку алюминиевой пудры марки ПАП-2. Применение шлакового наполнителя позволяет существенно снизить расход алюминиевой пудры, так как в шлаке присутствует дисперсный металлический алюминий. Газобетон характеризуется средней плотностью 700–900 кг/м³ и пределом прочности при сжатии от 2,5 до 4,0 МПа. После обжига при 1000 и 1400 °С образцы не имели видимых следов разрушения, прочность не снизилась. Предельная температура применения газобетона составляет 1400 °С.

С использованием предложенного нами АФС, отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201 и каолина получен огнеупорный фосфатный клей с температурой применения до 1650 °С. Введение в клей 0,5-замещенного АФС взамен ОФК позволило повысить однородность и вязкость клеевой композиции, снизить седиментацию. Предел прочности при сдвиге по шамоту после сушки при 300 °С увеличился до 8–10 МПа. Опытные партии огнеупорного клея прошли апробацию в футеровке нагревательных печей ОАО «Челябинский трубопрокатный завод».

ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СПЕЧЕННЫХ И ПЛАВЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© К. т. н. Л. М. Аксельрод¹, В. В. Смертин², к. т. н. М. И. Назмиев²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Группа Магнезит развивает производственные мощности, продолжая успешно осваивать современные технологии. Комплексное расширение производства огнеупорного материала высокого качества включает освоение карьера на Нижне-Приангарской производственной площадке, ввод на этой площадке в эксплуатацию шахтных печей каустизации магнезита, а также ввод в эксплуатацию комплекса по производству плотноспеченного периклазового клинкера мощностью 120 тыс. т/год на Саткинской производственной площадке. Комплекс включает многоподовую печь кальцинации магнезита, помольно-брикетировочный участок и две высокотемпературные шахтные печи для обжига клинкера. С пуском этого комплекса стало возможным получение материалов с содержанием MgO до 97 % и выше.

На основе высококачественного каустизированного магнезита организовано производство высококачественного плавленного периклаза на обеих производственных площадках Группы Магнезит. В настоящее время производится крупнокристаллический периклаз с содержанием MgO до 98,5 %, в том числе с молярным соотношением $\text{CaO/SiO}_2 > 1,8$. Отработана технология, позволяющая в известных пределах регулировать размеры кристалла периклаза (например, 1000–1200 мкм). Прогресс в качестве плавленных материалов происходит параллельно с модернизацией и наращиванием мощностей по их производству. В 2015 г. объем производства плавленного периклаза удвоится. Наличие высококачественного периклаза позволяет производить продукцию, в первую очередь оксидоуглеродистые изделия высокого качества, с использованием отечественного сырья.

СПОСОБ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© Д. х. н. Р. А. Апакашев, д. т. н. С. Я. Давыдов

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

В качестве компонентов огнеупорной керамики часто используются такие карбиды, как WC, SiC, TaC, TiC, характеризующиеся высокотемпературной стойкостью. Огнеупоры, изготовленные из этих материалов, обладают прочностью и коррозионной стойкостью, а также устойчивы к длительному действию высоких температур.

Распространенный способ получения керамики — спекание порошков. При этом имеет значение дисперсность исходного огнеупорного материала. Малый размер частиц спекаемого порошка способен существенно повысить эксплуатационные параметры огнеупорной керамики. Известные способы получения карбидов тугоплавких металлов, как правило, основаны на восстановлении металлосодержащего окисленного сырья с одновременной карбидизацией. При получении карбидов по этим способам исходят из соответствующих оксидов, которые карбидизируют при температурах, составляющих 50–75 % температуры плавления карбидов. При этом нагрев осуществляют в течение длительного времени.

В настоящей работе предложен энергосберегающий способ получения высокодисперсного порошка карбида вольфрама, обеспечивающего существенное энергосбережение за счет снижения температуры и длительности синтеза. Для достижения поставленной цели использовали специальную установку и порошок паравольфрамата аммония в качестве исходного сырья. Разработанный способ энергосберегающего син-

теза высокодисперсного порошка WC апробирован в лабораторных условиях.

Готовили шихту из паравольфрамата аммония и углеродосодержащего материала. Шихту помещали в форму для прессования и подвергали давлению не менее $1 \cdot 10^9$ Па. Прессованные заготовки в форме брикетов помещали в герметичный реактор. Реактор соединяли с атмосферой через гидрозатвор, нагревали до 1273 К и выдерживали при этой температуре до 3 ч. Гидрозатвор, соединяющий внутренний объем реактора с атмосферой, обеспечивает повышенное давление восстановительной атмосферы оксида углерода (II) и водорода. Образованию оксида углерода (II) способствуют избыток угля и недостаток кислорода в замкнутом пространстве реактора. Газообразный водород образуется при термическом разложении аммиака, выделяющегося при нагревании паравольфрамата аммония. Водородосодержащая восстановительная атмосфера обеспечивает полное восстановление вольфрама (III) и его карбидизацию. Относительно невысокая температура в реакторе и малая продолжительность процесса синтеза минимизируют спекание и рост зерна за счет собирательной рекристаллизации получаемого карбида.

После высокотемпературной выдержки реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт отмывали от свободного углеродосодержащего материала сначала водой, а затем этиловым спиртом. Максимальный выход WC составил 94,0 %. По данным

химического анализа массовая доля углерода в карбиде варьирует в пределах 5,8–6,2 %. По данным электронной микроскопии в синтезированном материале отмечается преобладание частиц WC, соответствующих двум размерным диапазонам: 100–200 и 2,0–8,0 мкм. При этом для частиц микронного диапазона характерно наличие четкой огранки, отсутствующей у наночастиц.

Таким образом, предложенный в настоящей работе способ синтеза WC обеспечивает существенное энергосбережение за счет снижения температуры и длительности нагрева реагентов. Использование павольфрамата аммония в качестве исходного сырья дополнительно снижает материальные затраты на получение WC.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСОБОЧИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ

© Д. т. н. Н. Ю. Бейлина¹, А. В. Петров¹, О. В. Рубинчик¹, д. т. н. В. П. Перевезенцев¹, к. т. н. Т. Ф. Юдина²

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» АО «НИИГрафит», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ), г. Иваново, Россия

Создание новой, более совершенной технологии комплексного использования и переработки природных графитовых руд для дальнейшего получения графитового концентрата, используемого огнеупорной и металлургической отраслями, позволит увеличить ресурс использования месторождения, расширить области применения природного графита и получить новые наукоемкие продукты на его основе. Комплекс включает совмещенную технологию обогащения-очистки природного графита с получением готового продукта — особочистого графита; инновационную технологию окисления графита, менее энергетически и материалоемкую в сравнении с существующей, с получением готовых продуктов — окисленного и терморасширенного графита; разработку на основе природного графита новых продуктов: графита для литий-ионных аккумуляторов, адсорбентов, оксида графена и графена.

Получение на основе природного графита особо чистых продуктов с содержанием углерода не менее 99,99 % мас. позволит расширить области его применения в технологических и производственных процессах: при производстве огнеупоров (высококачественных, графитомагниевого, алюмографитовых), в литейном производстве, производстве стали, порошковой металлургии, производстве композиционных материалов и изделий из них (тормозные накладки, смазки, тигли, аноды гальванических батарей, щелочных аккумуляторов, углеграфитовые материалы, антифрикционные материалы), производстве термо-

расширенного графита; другие области: красящие и полирующие вещества, огнестойкие материалы и покрытия, детали для электротехники, магнитные ленты, промышленные алмазы, суспензии охлаждающие и смазывающие.

Для наиболее глубокой очистки природных графитов применяют термохимическое рафинирование, разработанное в НИИГрафите, которое состоит в нагревании выше 2200 °С в печи Ачесона в атмосфере галогенсодержащего газа. При этом получают чистый природный графит зольностью менее 0,01 % для его дальнейшего применения в специальных технологиях, требующих высокочистого (особочистого сырья). Это требуется для графита как сырья для производства алмазов, для графита как материала для ядерной физики (где общее содержание примесей не более $1 \cdot 10^{-3}$ %). Для использования в полупроводниковой технике созданы графиты еще более чистые, с содержанием примесей не выше $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Усовершенствование способов термохимической очистки и механохимического окисления природного графита показало их преимущества перед существующими промышленными технологиями. В сотрудничестве с ИГХТУ созданы композиционные никелевые покрытия, содержащие высокодисперсную графитовую фазу (терморасширенный графит), обладающие повышенной стойкостью к коррозии. Для разработанного композиционного покрытия токи коррозии снижаются на порядок в сравнении с защитным покрытием без графитовой фазы.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСЛЕДОВАНИЯ НЕВОСТРЕБОВАННОЙ ИЗВЕСТКОВОЙ ПЫЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОЧАСТИЦЫ, В ОАО «СЕРОВСКИЙ ЗАВОД ФЕРРОСПЛАВОВ»

© Д. т. н. С. Я. Давыдов¹, д. х. н. Р. А. Апакашев¹, д. т. н. В. С. Кийко², А. В. Ищенко²

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

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

Производство извести для собственных нужд ОАО «Серовский завод ферросплавов» началось с 1962 г. в цехе обжига известняка проектной мощ-

ностью 210 тыс. т. в год. В настоящее время высокообоженная известь производится в трех вращающихся печах для собственного производства

и используется в производстве рафинированного феррохрома.

Для выполнения работ по замене изношенного оборудования по улавливанию пыли высокообоженной извести в 2014 г. была обследована схема газового тракта вращающихся печей ОАО «Серовский завод ферросплавов». По данным ОАО «Галоген» от 28.04.2004 г., известковая пыль содержит не менее 60 % CaO и от 2 до 10 % MgO и кристаллического SiO₂. По ТУ 14-140-30-04 известковая пыль может быть использована в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, в строительстве для приготовления растворов, в горнорудной промышленности в качестве профилактического средства против смерзания материалов и в других отраслях промышленности. По данным замеров цеха обжига извести от 24.03.2014 г., в пыли после электрофильтров ЦН-15 содержится 0,043 г/м³ CaO и его карбоната. Фактический выброс вредных веществ не превышает 1,568 г/с. В настоящее время такая пыль используется частично. Ее физико-химические и технологические свойства исследованы недостаточно.

Авторами был исследован химический состав известковой пыли с помощью сканирующего электронного микроскопа «JSM 6390LA» фирмы JEOL Ltd, Япония, оборудованного приставкой для рентгеновского микроанализа. Данные воспроизводились при произвольном выборе области микроанализа и отражали состав известковой пыли в целом. По данным рент-

геновского микроанализа, массовая доля основных компонентов исследованной пыли — кальция и кислорода составляет 70,03 и 27,45 % соответственно. В качестве примесных элементов присутствуют магний, кремний и сера. При этом общее количество примесей не превышает 3 %.

Изображения морфологии частиц пыли высокообоженной извести получены на растровом электронном микроскопе «Zeiss Sigma VP» фирмы «Carl Zeiss», Германия, при ускоряющем напряжении 3 кВ с регистрацией на детекторе вторичных электронов, встроенном в колонну микроскопа (In-lens detector). Для предотвращения заряда поверхности порошкообразный образец наносили на проводящий углеродный скотч и с применением аппарата «Q150T ES» фирмы «Quorum Technologies», Великобритания, методом магнетронного распыления на его поверхность напыляли тонкий слой золота толщиной 5 нм. Результаты показали, что основной размер частиц пыли варьирует в пределах 50–300 нм. Частицы не имеют естественной огранки, при этом преобладает овальная форма частиц без острых углов и граней. Важно, что отдельные частицы консолидированы в плотные конгломераты, не разрушающиеся при транспортировании пыли. По результатам проведенных электронно-микроскопических исследований размер конгломератов, состоящих из большого количества мелких микрокристаллов, колеблется в широких пределах. Линейный размер наиболее крупных образований достигает 25–30 мкм.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ КИТАЙСКОГО ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШАМОТА

© Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын¹, Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский², К. Т. Н. А. Д. Бураков²,
А. М. Гороховский¹, Л. А. Карпец¹, М. Н. Дунаева¹, З. Г. Пономаренко¹, И. В. Острякова¹,
К. М. Векшин¹

¹ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

² ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

Для производства высокоглиноземистых огнеупоров ряд российских предприятий используют обожженный бокситовый шамот, импортируемый из Китая. Первоуральский динасовый завод также применяет этот сырьевой материал для изготовления широкого ассортимента огнеупорной продукции. Традиционно Китай поставляет бокситовый шамот (БШ) двух марок: Rota HD и MID D, содержащих соответственно не менее 88,0 и 86,0 мас. % Al₂O₃. Главными примесными оксидами являются SiO₂, TiO₂ и Fe₂O₃. Химический состав и кажущаяся плотность каждой марки сырья регламентируются соответствующей нормативной документацией. Наиболее высокое качество имеет БШ марки Rota HD, кажущаяся плотность его не менее 3,30 г/см³ в отличие от марки MID D (3,15 г/см³). Минеральный состав валовых проб БШ обеих марок в целом аналогичен и представлен в основном корундом. К числу второстепенных минералов относятся муллит, титансодержащие соединения — тиапат Al₂O₃ · TiO₂ и рутил TiO₂, гематит

Fe₂O₃ и алюмосиликатное стекло R₂O · RO · Al₂O₃ · nSiO₂ (содержание SiO₂ 65–70 %), R₂O — (Na₂O + K₂O), RO — (CaO + MgO). Почти все минералы (кроме стеклофазы) являются тугоплавкими с температурами плавления, °С: корунд 2050, муллит 1910, тиапат 1860, рутил 1870, гематит 1565.

В настоящее время Китай поставляет БШ четырех фракций: мельче 1, 1–3, 3–6 и 6–15 мм. Каждая партия сырья на заводе подвергается приемным испытаниям, включающим определение химического и минерального составов, кажущейся плотности, открытой пористости и других свойств. В связи с отрицательным влиянием стеклофазы на качество в каждой фракции в обязательном порядке определяется количество аморфного вещества. Характерной особенностью китайского БШ является различная окраска зерен: черная, коричневая, серая, бежевая, белая, часто с сочетанием этих тонов даже в пределах одного зерна. В результате минералого-петрографических исследова-

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

Как показала микроскопия, интенсивность темной окраски зерен обусловлена не только содержанием оксидов-хромофоров — FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , но и температурой обжига сырья, а также составом газовой среды в процессе термообработки в Китае. Наиболее плотную и крупнокристаллическую микроструктуру имеют зерна темного цвета, особенно в БШ марки Rota HD. Минеральный состав различно окрашенных зерен варьируется в широких пределах: от муллитового (Al_2O_3 70–75 %) до почти корундового (Al_2O_3 93–95 %). Муллитовые зерна, как правило, имеют более светлую окраску, небольшое содержание Fe_2O_3 и TiO_2 и плотную микроструктуру (пористость не более 5 %). Корундовые зерна не содержат муллита, их минеральный состав представлен корундом (до 96 %), стеклофазой (до 6 %), соединениями титана (до 5–6 %) и гематитом (до 3 %). Нормативной документацией содержание стеклофазы в валовых пробах ограничено 5 %.

В обеих марках БШ преобладают зерна, состоящие в основном из корунда с содержанием муллита 2–25 % и примесных минералов 1–10 %. Таким образом, не-

постоянство минерального состава, микроструктуры, пористости зерен БШ оказывает, безусловно, негативное влияние на ряд физико-химических свойств высокоглиноземистых огнеупоров, особенно на шлакоустойчивость, так как скорость растворения муллита в основном шлаке примерно в 3 раза больше, чем у корунда идентичной кристаллической микроструктуры и пористости. Сильная фазовая и структурная гетерогенность зерен БШ обусловлена как геологией китайских месторождений боксита, так и технологией переработки сырья, в частности отсутствием необходимого усреднения перед обжигом во вращающихся и шахтных печах.

В последнее время (2014 г.) в Китае выпущены опытные партии так называемого «синтетического боксита», технология которого включает операцию усреднения сырья. Как показало материаловедческое изучение, синтетический боксит представляет собой спеченные гранулы, которые получены из тонкомолотого сырья. В отличие от кусковой традиционной технологии гранульная, несомненно, является более прогрессивной, так как гранулы хорошо обожженного БШ имеют практически постоянный химико-минеральный состав, однородную микроструктуру и одинаковую пористость. Следовательно, усреднение сырья позволяет получить гомогенную микроструктуру БШ, что положительно влияет на свойства огнеупоров, в которых сырье используется в качестве заполнителя (фракции 3–15 мм).

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ДИСКРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. т. н. С. А. Суворов¹, О. С. Кузнецова², к. т. н. А. В. Сакулин², к. т. н. В. В. Скурихин²

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

Алюмосиликатные дискретные материалы (пропанты) — гранулированный технический продукт с размерами гранул 0,3–1,8 мм, полученный путем предварительной термообработки сырьевых компонентов с последующим измельчением, гранулированием, обжигом гранул, рассевом на товарные фракции. Первые разработки технологии производства пропантов в России были осуществлены в 1994 г. в ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». В 1996 г. на опытно-промышленной установке была выпущена опытная партия пропантов для испытания их у потребителя, в 1998 г. была введена первая производственная линия по выпуску пропантов мощностью 15 тыс. т в год.

Ежегодно объемы производства пропантов растут, что обусловлено ростом спроса на них со стороны нефтедобывающих предприятий. С 2001 по 2014 г. выпуск пропантов в ОАО БКО вырос почти в 5 раз и достиг практически 250 тыс. т. При всем разнообразии источников сырья бокситы остаются единственным видом сырья для эффективного производства пропантов

высокой прочности. Добавки позволяют регулировать температуру спекания боксита, плотность пропантов и другие характеристики. Использование альтернативных источников сырья для производства пропантов дает возможность получать гранулы, которые можно использовать при ограниченных условиях и срок службы которых значительно меньше, чем срок службы пропантов из бокситов.

По балансовым запасам бокситов Россия занимает 9-е место в мире. Эти запасы сосредоточены в Северо-Западном федеральном округе (Архангельская обл. и Республика Коми) и Уральском (Свердловская обл.). Бокситы российских месторождений в основном низкосортные и среднесортные: их кремниевый модуль (отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) варьирует от 3 до 21 (в типовых зарубежных бокситах от 8 до 50); они трудно вскрываемы и требуют значительных затрат при добыче. В настоящее время производители пропантов заняты расширением сырьевой базы за счет новых источников алюмосиликатного сырья. Объясняется это

истощением сырьевой базы качественного алюмосиликатного сырья. Имеющееся низкосортное сырье — бокситы с повышенным содержанием гематита, гётита и каолинита не позволяет получать пропант с заданными свойствами без введения модифицирующих добавок, корректирующих его химический и фазовый составы.

В научно-исследовательском центре ОАО БКО проведено комплексное исследование бокситов Иксинского и Вежаю-Ворыквинского (бокситы Тимана) месторождений для определения возможности их использования для производства алюмосиликатных дискретных материалов. Иксинские бокситы представляют собой высокоглиноземистые породы (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии составляет 50,2–67,3 мас. %) с содержанием щелочных (< 1 мас. %) и щелочно-земельных (~ 1,7 мас. %) оксидов и с содержанием красящих оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 (от 5 до 11 мас. %). По химическому составу тиманские бокситы относятся к группе высокожелезистых бокситов (Fe_2O_3 25–30 мас. %, Al_2O_3 49,1–53,4 мас. %).

Минеральный состав исследуемых проб бокситового сырья оценивали с помощью рентгенофазового и термического методов анализа. Выявлено, что иксинские бокситы сложены смесью гидратов оксида алюминия различной водности — бёмита $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (30–45 %) и гидраргиллита (гиббсита) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (10–15 %), а

также каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (20–37 %) с незначительным содержанием гидрослюда типа иллита $0,2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$ (3–5 %). Основными породообразующими минералами тиманских бокситов являются гидрат глинозема в форме бёмита (30–40 %), железистые минералы в форме гематита Fe_2O_3 (12–20 %), гётита $FeO(OH)$ (1–4 %) и глинистый минерал в форме каолинита (2–4 %). Характерны включения бертьерина $(Fe, Al, Mg)_3(Si, Al)_2O_5(OH)_4$ и мусковита $Al_2Si_3O_5(OH)_4$.

Определение спекаемости проводили по ГОСТ 21216.8–81. Установлено, что иксинские бокситы при повышении температуры обжига в интервале от 1100 до 1400 °С не обеспечивают полноты протекания и завершения процесса спекания ($B_{1400\text{ °С}} = 11,7\%$), однако при этом образуют прочные структуры с пределом прочности при сжатии 48–67 МПа. Особенности минерального состава тиманских бокситов обуславливают их полное спекание при 1350 °С ($B_{1350\text{ °С}} = 1,7\%$) с формированием достаточно прочных структур с пределом прочности при сжатии на уровне 50–55 МПа.

Оценивая полученные результаты, можно предположить перспективность использования композиций бокситов Иксинского и Тиманского месторождений для получения высокопрочных алюмосиликатных дискретных материалов.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

БЕТОНЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МОНОЛИТНОЙ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕМЕНТОВ СТАЛРАЗЛИВНОГО КОВША

© К. Т. н. Л. М. Аксельрод¹, Р. А. Донич², Ю. В. Данилова²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Разработаны составы огнеупорных бетонов для изготовления футеровки и элементов футеровки сталеразливочного ковша с использованием алюмомagneзиевого цемента. Составы обладают хорошей термостойкостью, трещиностойкостью, шлакоустойчивостью. Бетоны изготовлены на основе табулярного глинозема и спеченной алюмомagneзиевой шпинели.

• Magcast A85 — предназначен для монолитной футеровки стен. Бетон имеет следующий химический состав, мас. %: 88,0 Al_2O_3 , 8,13 MgO , 0,02 SiO_2 , 4,10 CaO , 0,04 Fe_2O_3 . Физические свойства бетона (в скобках — после термообработки при 1000/1650 °С): предел прочности при сжатии 146,0 (167,6/162,8) МПа, кажущаяся плотность 3,04 (3,08/2,96) г/см³, открытая пористость 2,4 (14,3/14,4) %, температура начала деформации 1700 °С, дополнительная линейная усадка до 1700 °С 0,1 %. Характеристика поровой структуры: поры закрытые, мелкие, изолированные (< 15 мкм) 5–6 %; закрытые, крупные, округлой формы (< 700 мкм) 5–6 %; открытые, узкие, двоянные, строенные (< 15 мкм)

3–4 %; открытые канальные (< 700 мкм) 1–2 %; открытые канальные (< 50 мкм) 1–2 %; сумма открытых пор 5–6 %; открытая пористость 15–16 %;

• Magcast A90 — предназначен для монолитной футеровки рабочего слоя дна. Бетон имеет следующий химический состав, мас. %: 92,5 Al_2O_3 , 3,06 MgO , 0,12 SiO_2 , 3,98 CaO , 0,03 Fe_2O_3 . Физические свойства бетона (в скобках — после термообработки при 1000/1650 °С): предел прочности при сжатии 110,0 (153,9/146,3) МПа, кажущаяся плотность 3,11 (2,99/3,05) г/см³, открытая пористость 6,2 (14,2/16,3) %, температура начала деформации 1700 °С, дополнительная линейная усадка 0,1 %. Характеристика поровой структуры: поры закрытые, мелкие, изолированные (< 20 мкм) 5–6 %; закрытые, крупные, округлой формы (< 700 мкм) 5–6 %; открытые, узкие, двоянные, строенные (< 20 мкм) 4–5 %; открытые полукольцевые (< 50 мкм) 1 %; сумма открытых пор 4–5 %; открытая пористость 14–15 %.

Снижение доли свободного MgO уменьшает проблемы с реологическими свойствами и сушкой бетонов.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЦЕЛЬНОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПЛИТЫ ДЛЯ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ© К. т. н. Л. М. Аксельрод¹, О. А. Москаленко², В. В. Смертин², О. Н. Пицик², Е. А. Киселёва²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Возрастающая потребность в новых видах огнеупоров, позволяющих успешно конкурировать с импортными, обусловила разработку и внедрение в производство цельнокерамических крупноформатных плит для трехплитного поворотного шибера промежуточных ковшей ОАО ММК взамен изделий китайского производства. Вещественный состав плит представлен высокочистым периклазовым наполнителем с массовой долей $MgO > 98\%$ и алюмосодержащим компонентом. Специально подобранный узкофракционный состав зернистых материалов обусловил формирование в обжиге плотной мелкопористой структуры огнеупора. Проведенные петрографические исследования показали, что присутствие алюмосодержащей добавки привело к образованию в межкристаллическом пространстве зерен периклаза тончайших прослоек (шириной 2–3 мкм) алюмомагнезиальной шпинели и алюмината кальция. Различия ТКЛР этих фаз в процессе *in situ* синтеза привели к образованию микротрещиноватой термостойкой структуры плиты.

Цельнокерамические плиты марки ППш-90 разработанного состава успешно испытаны в ККЦ ОАО ММК. Испытания проведены на 45-т промежуточных ковшах МНЛЗ № 1–4 при разливке рядовых и низколегированных марок сталей. Стойкость опытных плит составила в среднем 6 плавов при продолжительности разливки от 2 до 10 ч. Высокая степень чистоты применяемых компонентов обеспечила коррозионную стойкость огнеупора — износа контактной поверхности и стале-выпускных каналов на плитах не выявлено, подтеканий и проникновения металла между плитами не зафиксировано. Физико-химические показатели плит, мас. %: MgO более 89, Al_2O_3 4–6, SiO_2 не более 1,0, углерод не менее 2,0; открытая пористость после пропитки не более 10 %, пределы прочности при сжатии не менее 70 МПа, при изгибе более 30 МПа.

По результатам промышленной апробации плиты ППш-90 рекомендованы к применению в условиях ККЦ ОАО ММК.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ПЕЧЕЙ ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА© К. т. н. Л. М. Аксельрод¹, М. Б. Шаров², В. В. Смертин², О. Н. Пицик², О. А. Марясева²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Ориентирование предприятий цементной промышленности на использование помимо традиционных альтернативных видов топлива потребовало улучшения качественных показателей огнеупоров для поддержания необходимой ресурсной стойкости футеровки вращающихся печей, работающей в более «жестких» условиях. Для увеличения устойчивости футеровки к воздействию продуктов сгорания топлива и расплава клинкера разработана технология изготовления коррозионно-устойчивых термостойких периклазошпинельных огнеупоров.

Полученным огнеупорам, изготавливаемым на основе плотноспеченных клинкеров, присвоены марки ПШат-1 и ПШат-2. Особенностью изделий является высокочистая шпинельная матрица с прямой связью, обогащенная присутствием цирконата кальция. В процессе службы во вращающихся печах обжига цементного клинкера композиционная матрица огнеупора в сочетании с оптимальным соотношением зерен наполнителя обеспечивает ему высокую степень защиты против химической коррозии и абразивного износа. Высокие показатели термостойкости (> 30 теплосмен $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ — вода) и температуры начала деформации под нагрузкой ($> 1680\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяют огнеупору успешно противостоять термомеханическим нагруз-

кам. Типичные показатели свойств изделий ПШат-1/ПШат-2 соответственно: предел прочности при сжатии 57,1/61,6 МПа, открытая пористость 14,4/14,3 %, кажущаяся плотность 3,05/3,03 г/см³, дополнительная усадка ($1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч) 0,0/0,05 %, предел прочности при изгибе при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6,9/6,7 МПа, при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 9,2/ 6,4 МПа, теплопроводность при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4,25/4,22 Вт/(м · К), относительное удлинение в интервале $20\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,22/1,21 %, в интервале $20\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,85/1,81 %.

Петрографические исследования разработанных огнеупоров показали, что прямая шпинельная связь расположена в виде равномерно распределенных пленок, присутствие цирконийсодержащего компонента привело к образованию межкристаллических прослоек цирконата кальция. В результате эксперимента на клинкероустойчивость в лабораторной вращающейся печи динамическим методом определено, что изделие марки ПШат-1 выделяется из ряда испытуемых образцов наименьшими глубиной и площадью пропитки при минимальном содержании силикатов в зоне пропитки. Это обусловлено микроструктурными особенностями изделия до службы: наименьшая пористость образца, высокое содержание мелких, изолированных пор (6–8 %) и минимальное (7–8 %) открытых, канальных,

сообщающихся пор. Присутствующие в матрице прослойки цирконата кальция создают дополнительный барьер против проникновения агрессивных компонен-

тов вглубь огнеупора. В настоящее время новые термостойкие периклазошпинельные изделия проходят стадию промышленного внедрения.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

КОНЦЕПЦИЯ ВЫБОРА ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

© К. т. н. **Л. М. Аксельрод**¹, к. т. н. **Т. В. Ярушина**², к. т. н. **С. В. Бочаров**¹

¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

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

Разработаны периклазоуглеродистые огнеупоры для зоны металла и шлакового пояса футеровки дуговых сталеплавильных печей (ДСП). В качестве исходных материалов при производстве изделий был использован полученный из Красноярского сырья (магнезитов Приангарской производственной площадки Группы Магнезит) плавный периклаз марки DTMF 98 с минимальным содержанием примесных оксидов (содержание $MgO > 97,6\%$, кристаллов размером > 500 мкм 70%). Для повышения эксплуатационной надежности футеровки в состав изделий были введены функциональные добавки комплексного действия, назначение которых — защита от окисления структуры коксового каркаса. Кроме того, использовано новое жидкое фенольное связующее с высокой долей углеродистого остатка.

Испытания проведены на высокоэнерговооруженных печах ДСП-130, оборудованных комплексом стеновых горелок на трех предприятиях.

Максимально достигнутая ранее стойкость рабочего слоя футеровки стен на одном из предприятий с использованием флюса марки ФОМИ составляла 502 плавки. При гарантии стойкости рабочего слоя футеровки стен 750 плавков также с использованием флюса ФОМИ была получена стойкость 805 плавков. Удельный расход опытных изделий за кампанию составил $0,648$ кг/т. Средний удельный расход ФОМИ $17,5$ кг/т. Остаточная толщина изделий по всему периметру шлаковой зоны составляла от 100 до 300 мм (от 22 до 67% первоначальной толщины), ниже шлакового пояса в зоне металла — от 300 до 400 мм (от $66,7$ до $88,9\%$ первоначальной толщины). Стойкость футеровки ДСП в следующей кампании при использовании новых огнеупоров в сочетании с флюсом марки ФОМИ подтвердила полученный ранее результат — 803 плавки.

В настоящее время в стадии изготовления по новой технологии находятся периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки ДСП еще для трех предприятий.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯТОР ВР-350 (ВРП-350). ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ

© **В. С. Байздренко, В. Е. Сошкин, М. В. Кумарин**

Компания «Волокнистые огнеупоры», г. Тольятти Самарской обл., Россия

В докладе представлен высокотемпературный волокнистый теплоизолятор ВР-350 и ВРП-350 (войлок «мокрый») на алюмосиликатной основе, разработанный в компании «Волокнистые огнеупоры» и производимый на ее производственной базе. Рассмотрены физические и технологические свойства материала применительно к термоизоляции элементов конструкций

тепловых агрегатов. Уделено внимание уникальным свойствам материала.

Изложена практика применения огнеупорного материала ВР-350 на предприятиях металлургии, машиностроения и газовой отрасли (иллюстрации и комментарии): ЕВРАЗ НТМК, НЛМК, Кировский завод (Санкт-Петербург), Воткинский завод, Газпром.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ВИБРОФОРМОВАННЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША

© К. т. н. **О. Б. Воронина**¹, **А. А. Мелихов**¹, **М. В. Агишева**², **А. В. Власов**²

¹ ООО «ТПП «Феррокомплекс», Москва, Россия

² ООО «Промресурс», Москва, Россия

Современное развитие технического прогресса предъявляет высокие требования к качеству выпускаемой стали. Важное значение в повышении качества имеет конструкция футеровки промежуточного ковша. Для максимального удаления в шлак из жидкой стали неметаллических включений и получения равномерной структуры слитка многие современные промежуточные ковши оборудуют струегасителями и перегородками. Перегородки и струегасители в зависимости от конструкции ковша имеют различную конфигурацию и производятся методом вибро-

формования из огнеупорных бетонов различного состава. Состав применяемого бетона определяется условиями эксплуатации изделий, химическим составом шлаков промежуточного ковша, который зависит от сортамента разливаемых сталей и применяемых ШОС и ТИС.

ООО «Промресурс» и ООО «ТПП «Феррокомплекс» производят и поставляют перегородки из бетонов глиноземистого состава с содержанием Al_2O_3 50 и 80% . Изделия успешно применяют при разливке низкоуглеродистых и марганцовистых сталей. Первоначально перегородки и струега-

сители производились из импортного бетона 400008. Изделия применяли на МНЛЗ с преимущественной разливкой марганцовистых сталей. Основной износ перегородок наблюдался по шлаковому поясу за счет химического и абразивного воздействий движущихся слоев жидкого шлака. В результате этого к концу кампании износ в шлаковом поясе перегородок достигал 80 % от первоначальной толщины; нередки были случаи полного прогара перегородки.

Для исключения прогаров перегородок и увеличения надежности таких изделий техническими специ-

алистами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Пром-ресурс» разработаны бетоны марок 400033 и 400035 на основе сырьевых материалов отечественного производства с повышенной устойчивостью к химическому и абразивному воздействиям шлака в промежуточном ковше. В результате перехода на производство виброформованных изделий из разработанных бетонов 400033 и 400035 износ перегородок в промежуточном ковше по шлаковому поясу снизился с 80 до 18 %.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ГОРЕЛОЧНЫЕ КАМНИ ДЛЯ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

© Р. А. Дониц, Р. Ш. Назмутдинов

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

Разработана и освоена технология изготовления горелочных камней для стекольной промышленности марки MAGSTONE A60A следующего химического состава, мас. %: 57,1–61,7 Al_2O_3 , 2,13–2,18 MgO , 34,0–35,7 SiO_2 , 0,57–1,70 CaO . Изделия изготовлены на основе андалузитов методом виброформования с последующей термообработкой при 300 °С. Состав универсален, изделия могут применяться в различных тепловых агрегатах при температурах от 1200 до 1700 °С. Изделия марки MAGSTONE A60A характеризуются следующими показателями (в скобках — после термообработки при 1000/1500 °С): предел прочности при сжатии 75,4–84,6 (122,2/269,6) МПа, кажущаяся плотность 2,6–2,7 (2,67/2,66) г/см³, открытая пористость 12,2–14,3 (14,2/11,9) %, температура начала деформации 1690 °С.

Горелочные камни марки MAGSTONE A60A были установлены в горелочные узлы стекловаренной печи ЗАО «Южноуральская межрегиональная энергетическая компания» попарно в 2013 г., один комплект в сентябре, второй в декабре соответственно на левую

и правую стороны. Такое применение вызвано нестабильной работой в агрегате стандартных муллитокорундовых блоков, срок эксплуатации которых варьировался от двух недель до 6 мес. Обычно замену горелочных блоков проводят на работающей стекловаренной печи, при этом температура в рабочем пространстве стекловаренной печи достигает 1500 °С. Перед установкой в футеровку горелочных зон блоки подогреваются на площадке у стекловаренной печи до температуры около 200 °С. Во вновь устанавливаемых в узел горелки блочных изделиях конфигурация сформированного выходного отверстия позволяет при зеркальном их размещении в кладке обеспечить факелу сходимость в общий пучок под углом 90°.

Основная причина удаления блоков — их скалывание, которое в итоге приводит к нарушению и изменению направленности факела. В декабре 2014 г. горелочные блоки марки MAGSTONE A60A удалили. При этом стойкость их в кладке узлов горелки стекловаренной печи составила 15 и 12 мес.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ОГНЕУПОРНАЯ ПРОДУКЦИЯ БОГДАНОВИЧСКОГО ОАО «ОГНЕУПОРЫ»

© Е. А. Кондратьев, В. Ю. Соловьёв

Богдановичское ОАО «Огнеупоры», г. Богданович Свердловской обл., Россия

В последние годы потребители огнеупоров стали предъявлять к огнеупорной продукции особо жесткие требования. Это обусловлено в первую очередь постоянным повышением производительности тепловых агрегатов за счет использования комплекса мощных технологических воздействий, основными из которых являются интенсивная продувка кислородом и внедрение новых прогрессивных высокотемпературных процессов.

Богдановичское ОАО «Огнеупоры» непрерывно ведет работу по исследованию, разработке и внедрению новых видов огнеупорной продукции, ориентируясь не только на изменения, происходящие у потребителя, но и на новые направления развития науки, техники и производства. В первую очередь стремительными темпами продолжает развиваться производственный участок по выпуску

неформованных огнеупорных материалов. В основной ассортимент продукции участка входит производство огнеупорного бетона различного состава и назначения на основе шамота, муллита, боксита, андалузита и корунда. Огнеупорная продукция изготавливается на современном оборудовании и по уникальной технологии. Большим спросом пользуются бетонные изделия, применение которых направлено как на повышение чистоты стали, так и на увеличение серийности разливки при непрерывной разливке стали на МНЛЗ — перегородки, пороги, металлоприемники, «бойные» плиты. На предприятии в промышленных масштабах налажен выпуск хромосодержащих стартовых смесей, предназначенных для защиты канала ковшевого стакана сталеразливочных ковшей от преждевременного проникновения металла. Получены

положительные результаты при испытании смесей на ряде сталеплавильных предприятий России (ОАО НСММЗ, ОАО «Ижсталь», ООО «УГМК-Сталь», ЗАО ВМК «Красный Октябрь», ООО РЭМЗ).

Один из последних успешных проектов — выпуск и реализация продукции, которая является не совсем традиционной для ОАО «Огнеупоры»; речь идет о продуктовой линейке изделий из материалов на основе MgO. В промышленных объемах реализован выпуск торкрет-масс с различным содержанием MgO, применяемых в рабочем слое футеровки промежуточного ковша. Также налажена технология производства порошков с различной массовой долей MgO для различных отраслей промышленности. Разработана и внедряется технология производства тонкостенной керамики — литниковая система с большим внутренним диаметром (до 150 мм), широко используемая в литейной промышленности. На предприятии постоянно внедряются современные технологии производства корундографитовых изделий, используемых в металлопрокате МНЛЗ для регулирования потока стали.

Перспективен также недавно созданный производственный участок, специализирующийся на выпуске

алюмосодержащих флюсов. Помимо отработки инновационных направлений, компания обеспечивает производство традиционной алюмосиликатной продукции в объемах, удовлетворяющих требования потребителя. При этом происходит постоянное обновление ассортимента — так, расширен ассортимент мертелей от шамотного до корундового состава, разработаны новые модификации набивных масс. Совершенствуется технология производства плавящихся материалов.

Обеспечение постоянного роста объема продаж продукции — одно из самых важных направлений деятельности, заданных маркетинговой стратегией предприятия. Основные направления включают: оптимальный и дифференцированный подход к ценообразованию продукции, создание торгово-технических представительства, расширение географии дистрибьюторской сети, диверсификацию производства по отраслям промышленности и регионам. В целом менеджментом компании обозначена основная стратегическая цель развития Богдановичского ОАО «Огнеупоры» — увеличение доли предприятия на рынках огнеупорной продукции и услуг России и стран ближнего и дальнего зарубежья.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

БИОРАСТВОРИМАЯ ВОЛОКНИСТАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

© В. К. Лялин, Е. Н. Дёмин

ООО «Спецогнеупоркомплект», г. Екатеринбург, Россия

В декабре 1998 г. была принята Директива Евросоюза 97/69/ЕС, устанавливающая требования по охране труда и технике безопасности при работе с изделиями на основе синтетических стеклоподобных волокон (MMVF). В соответствии с этой Директивой, если минераловатное (керамическое) волокно является биорастворимым, это снимает любые подозрения в его канцерогенности. Работа над получением таких волокон и совершенствование технологии идут уже довольно давно в Европе и США; этой проблемой занимаются более 20 лет. На сегодняшний день известны составы волокон и изучены

их свойства. Стоит вопрос в снижении стоимости волокон и получении широкого ассортимента биорастворимых волокнистых материалов для их применения в различных отраслях промышленности.

ООО «Спецогнеупоркомплект» совместно с компанией «Shandong Alert Soluble Ceramic Fiber and Equipment Co., Ltd», Китай, освоена технология изготовления биорастворимых волокон. Проведены исследования волокон, получены соответствующие документы и зарегистрирован товарный знак на продукцию из биорастворимых волокон.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДИЗАЙНА И МАТЕРИАЛОВ ФУТЕРОВКИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© К. т. н. А. В. Можжерин, к. т. н. А. П. Маргишвили, к. т. н. В. А. Мусевич, к. т. н. А. П. Дука

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

Специалисты Боровичского комбината огнеупоров (БКО) уделяют большое внимание повышению стойкости и эффективности эксплуатационных характеристик футеровки сталеразливочных ковшей различных металлургических предприятий. Такой подход достигается за счет выполнения комплекса мер, способствующих достижению необходимого ресурса службы, минимизации тепловых потерь и необходимой температуры на кожухе теплового агрегата. К таким мерам относятся:

— разработка оптимального дизайна кладки, предварительный тепловой расчет с использованием прикладной программы TermoSoft;

- непрерывное совершенствование огнеупорных материалов для арматурного и рабочего слоев футеровки;
- улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств изделий;
- комплексные поставки огнеупоров;
- техническое сопровождение поставок (инжиниринг и мониторинг).

Для арматурного слоя футеровки сталеразливочных ковшей разработаны усовершенствованные изделия муллитокремнеземистого состава с инновационным дизайном. Изделия максимально адаптированы к существующим условиям сталеплавильных процессов

(в том числе с высокой долей плавки с вакуумированием) и предназначены для максимального продления ресурса безаварийной эксплуатации арматурного слоя сталеразливочных ковшей. Коэффициент теплопроводности изделий обеспечивает минимальную температуру на броне (кожухе) сталеразливочных ковшей. Огнеупоры внедренного дизайна (форматов) облегчают процесс укладки контрольного слоя футеровки (в том числе с использованием мертелей производства БКО), минимизируют общее количество швов, формируют «гладкий» слой футеровки. Оптимизированные муллитокремнеземистые изделия уже нашли успешное серийное применение на СТЗ, ЧМК, ЕВРАЗ ЗСМК, ВТЗ, ОЭМК и на многих других предприятиях.

Для снижения удельных затрат на огнеупорные материалы испытаны периклазоуглеродистые изделия модернизированных форматов производства БКО для рабочего слоя футеровки 160-т сталеразливочных ковшей СТЗ. Стойкость опытных огнеупорных изделий с экспериментальным дизайном сопоставима со стойкостью обычно применяемых изделий. Во время подготовки к эксплуатации сталеразливочного ковша с опытной футеровкой отмечены следующие преимущества по сравнению с футеровкой из обычно применяемых огнеупорных изделий:

- снижение времени укладки рабочего слоя футеровки из-за применения огнеупорных изделий одного формата вместо двух;
- облегчение процесса укладки футеровки, минимизация общего количества швов;
- отсутствие остатков от футеровки (неликвидов), поскольку используется один формат;
- отсутствие проникновения металла в стыки огнеупоров в процессе службы.

По результатам положительной апробации продукции и достижения эффективности использования принято решение рекомендовать и внедрять разработанные изделия на другие предприятия: Северсталь, ЕВРАЗ ЗСМК, НЛМК и др. Применение улучшенных оксидоуглеродистых огнеупорных изделий, обладающих оптимизированными техническими характеристиками за счет использования сырьевых компонентов высочайшего качества и комплекса антиокислительных добавок, повышающих как сопротивление к выгоранию углеродистой составляющей, так и противостояние к механическим воздействиям в процессе эксплуатации сталеразливочных ковшей, позволяет БКО добиваться высоких показателей стойкости поставляемых комплектов футеровки и обеспечивать гарантируемые обязательства.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

САМОРАСТЕКАЮЩАЯСЯ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВАЯ МАССА

© К. т. н. **М. И. Назмиев, Ю. В. Данилова, А. П. Лаптев**
 ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Разработан саморастекающийся периклазохромитовый бетон марки MAGCAST PCR45/10SF для заполнения стыка стенки и днища вакууматора. В качестве исходного материала использован плавильный хромитопериклазовый материал системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$, содержание SiO_2 менее 2 %. Физические свойства бетона после обжига при 1650 °C: предел прочности при сжатии 123,6 МПа, кажущаяся плотность 3,15 г/см³, открытая пористость 16,0 %, дополнительная линейная усадка 0, температура начала деформации 1670 °C. Индекс растекаемости бетонной смеси по ГОСТ Р 52541–2006 составляет 175 % при добавлении воды в количестве 6,0–6,5 %.

Бетон марки MAGCAST PCR45/10SF испытан в зоне примыкания рабочего слоя футеровки дна и стен в вакуум-камере ЭСПЦ-2 ЧМК. При заливке отмечены

хорошие реологические свойства бетона, позволившие пролить узкие зоны толщиной до 25 мм. После планового вывода вакуум-камеры из эксплуатации стойкость футеровки составляла 9323 цикла при нормативной стойкости камеры 7800 циклов. Также с положительным результатом масса была испытана при бетонировании участка между внутренней футеровкой и металлоконструкцией патрубка вакуум-камеры: после вывода из эксплуатации при стойкости футеровки 8380 циклов патрубок был демонтирован. Установлено, что бетон в опытной зоне заполнил все пространство и имел плотную монолитную структуру. Бетон можно рекомендовать также для футеровки локальных зон других тепловых агрегатов, имеющих периклазохромитовую футеровку.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ВКВС НА ОСНОВЕ БОКСИТА С ДОБАВКАМИ ОГНЕУПОРНОЙ ГЛИНЫ КАК МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМОБЕТОНОВ

© Д. т. н. **Ю. Е. Пивинский¹, П. В. Дякин², Л. В. Остряков³**

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

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

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

В конце 90-х годов прошлого века в ОАО «Динур» впервые в РФ освоено производство различных фор-

мованных и неформованных керамобетонов, полученных на основе ВКВС боксита как матричной системы

и различных огнеупорных заполнителей — боксита, электрокорунда, карбида кремния и др. При этом значительную долю этой продукции занимают бетонные смеси для монолитной футеровки желобов доменных печей (желобные массы), меньшую — фасонные огнеупоры в виде гнездовых блоков, горелочных камней, изделий МКТП-85. В зависимости от вида огнеупоров и метода формования в формовочных смесях для их получения содержание матричной системы (ВКВС) находится в пределах 25–35 % (по сухой массе). Для пластификации в состав формовочных смесей вводят добавки высокодисперсной огнеупорной глины от 1–2 % (вибролитые массы, статическое прессование) до 3 % (вибротрамбуемые набивные массы). Последние входят в состав матричных систем керамобетонов, и их содержание ВКВС в зависимости от

метода формования может колебаться в пределах 3–10 %.

Для оптимизации составов масс изучено влияние добавок от 1 до 10 % высокодисперсной нижеуфельской глины, содержащей около 30 % Al_2O_3 , на свойства ВКВС боксита и отливок на ее основе, которые обжигали в интервале 800–1500 °С. При этом добавки в состав ВКВС вводили в виде предварительно полученной пасты с последующим интенсивным перемешиванием. Установлено существенное влияние содержания добавки глины на исходную пористость полуфабрикатов, усадку при сушке и спекании, пористость обожженного материала. Особое внимание в работе уделено мулитообразованию в материалах в процессе обжига при различных температурах.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА БЕТОНА СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiC-C$ © А. А. Ряплова¹, д. т. н. И. Д. Кашеев², С. А. Поморцев¹¹ ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Интенсификация процессов доменного производства, увеличение полезного объема доменных печей и повышение их производительности значительно ужесточают условия службы желобов, сокращают межремонтный период. Низко- и ультранизкоцементные желобные массы системы $Al_2O_3-SiC-C$ обладают высокими эксплуатационными свойствами и представляют интерес с позиции расширения областей их применения путем модифицирования и усовершенствования состава.

Для улучшения физико-механических и термических свойств виброналивных желобных масс системы $Al_2O_3-SiC-C$ проведены лабораторные исследования. Оптимизация состава бетона позволила повысить его предел прочности при сжатии на 20 %, снизить открытую пористость на 10 %, увеличить термостойкость (> 30 теплосмен), улучшить растекаемость при содержании воды затворителя до 5,0 %. Для уменьшения содержания воды в качестве очень эффективных матричных компонентов применяли материалы с мультимодальным распределением частиц. При использовании в составе бетона компонентов, имеющих широкий диапазон частиц разных размеров, происходят увеличение плотности упаковки структуры и снижение воды затворения.

При испытаниях бетона на основе корунда с 30 % SiC возникали проблемы из-за высокого износа бетона при повышенной температуре. Замена плавного корунда на табулярный глинозем решила эту проблему и снизила удельные затраты. Кажущаяся плотность табулярного глинозема (3,55 г/см³) на 11 % ниже, чем у плавного корунда (3,95 г/см³), что объясняется наличием небольших внутрикристаллических (закрытых)

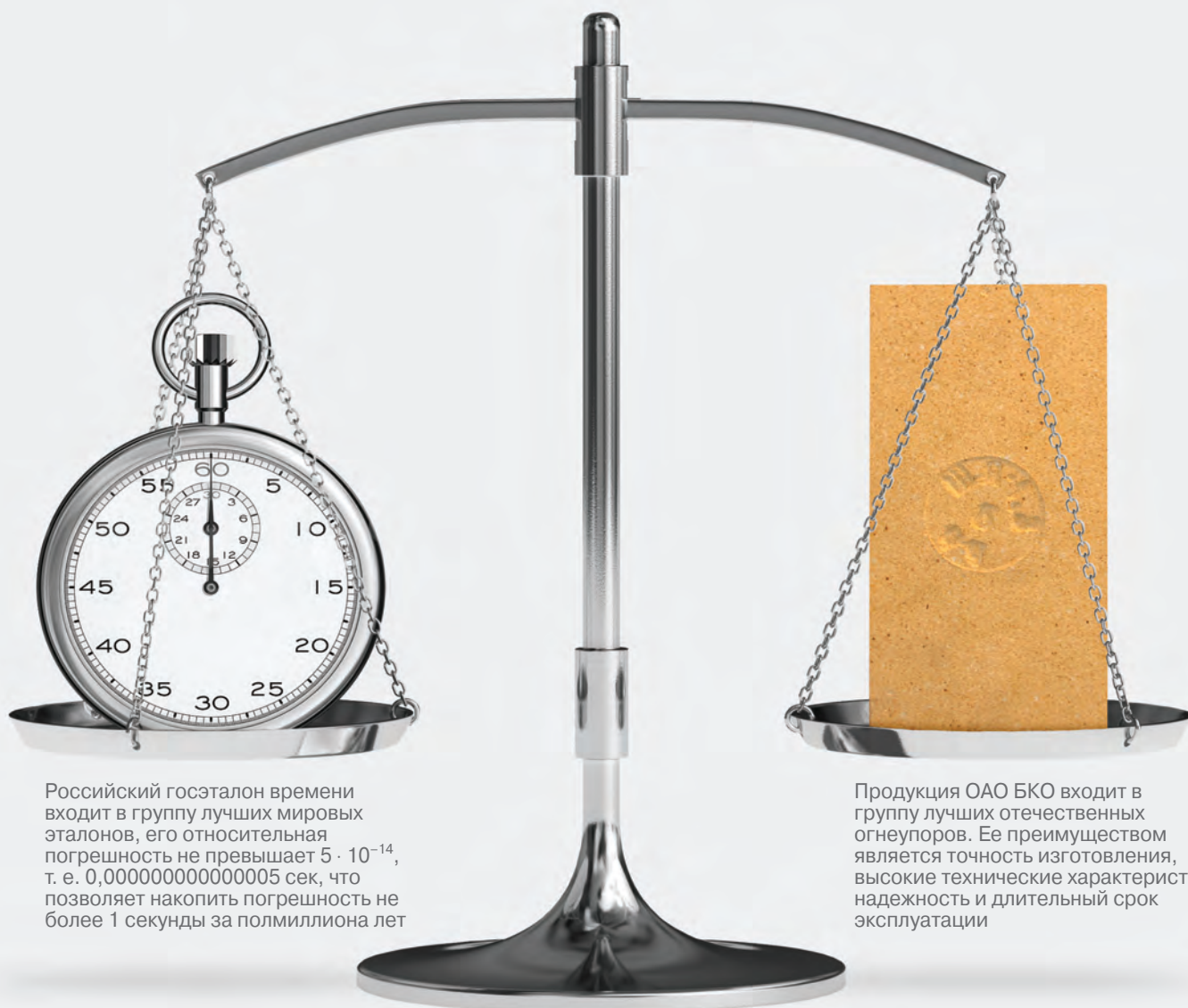
пор размерами менее 10 мкм. Эти поры непроницаемы для шлака, значительно повышают термостойкость материала. Для улучшения прочности бетона и защиты от окисления углерода в шихту вводили антиокислительные добавки. По результатам испытаний добавка антиоксиданта повысила предел прочности при сжатии после термообработки образцов при 1450 °С на 10 МПа.

Для армирования бетона использовали углеродные волокна длиной до 4 мм. При проведении испытаний его разрушение происходило не сразу, а постепенно. Вначале в материале образовывались микротрещины, число которых постепенно увеличивалось. Образование сплошной трещины происходило при более значительной величине деформаций, чем в обычном огнеупоре. Повышенное сопротивление удару и устойчивость к раскалыванию бетона с углеродной фиброй — следствие поглощения большого количества энергии при натяжении волокон в результате различных внешних физических воздействий. Благодаря этому добавление фибры в бетон повышает его трещиностойкость, способность к деформациям, обеспечивая устойчивость к раскалыванию, разрушению краев соединений бетонных конструкций и ударам.

Таким образом, полученные результаты лабораторных испытаний бетона системы $Al_2O_3-SiC-C$ показывают улучшение его качественных и эксплуатационных характеристик. В дальнейшем для достижения высокой химической стойкости к расплавам доменного шлака необходимо снизить до минимума содержание CaO, используя в качестве вяжущего кальцинированный и гидратируемый глинозем.



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



Российский госэталон времени входит в группу лучших мировых эталонов, его относительная погрешность не превышает $5 \cdot 10^{-14}$, т. е. 0,000000000000005 сек, что позволяет накопить погрешность не более 1 секунды за полмиллиона лет

Продукция ОАО БКО входит в группу лучших отечественных огнеупоров. Ее преимуществом является точность изготовления, высокие технические характеристики, надежность и длительный срок эксплуатации

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ» – СТАРЕЙШЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ОТРАСЛИ, ВЫПУСКАЮЩЕЕ БОЛЕЕ 300 ТЫС. ТОНН ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И 200 ТЫС. ТОНН ПРОПАНТОВ В ГОД. ПРЕДПРИЯТИЕ РАСПОЛАГАЕТ ЗАПАСАМИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ИМЕЕТ СОВРЕМЕННУЮ ПРОИЗВОДСТВЕННУЮ И НАУЧНУЮ БАЗЫ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ, ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ, КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ КАДРЫ

АДРЕС: 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛАСТЬ, Г. БОРОВИЧИ, УЛ. МЕЖДУНАРОДНАЯ, Д. 1 • ТЕЛ.: +7 (81664) 92500, 92413 • ФАКС: +7 (81664) 92525

WWW.OAOBKO.RU

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНЫЙ И ГЛИНОЗЕМОМАГНЕЗИАЛЬНЫЙ БЕТОНЫ
ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ**© К. т. н. **А. В. Сакулин**, к. т. н. **В. В. Скурихин**, **О. С. Кузнецова**, **И. А. Гвоздева**
ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

Требования к огнеупорным материалам монолитной футеровки можно сформулировать следующим образом: высокие огнеупорность, термомеханические показатели, эрозионная стойкость, шлакоустойчивость, термодинамическая устойчивость. Механизмы износа футеровки в отдельных зонах сталеразливочного ковша отличаются друг от друга. Стены ковша испытывают меньшие механические нагрузки, тогда как футеровка дна, особенно зона падения струи металла, подвергается наибольшему эрозионному воздействию. Постоянство объема — главное требование к футеровке дна ковша, которое позволяет предупредить образование трещин. Для монолитной футеровки стен наибольшее применение получили глиноземошпинельные и глиноземомагнезиальные бетоны.

Исследовательским центром ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» разработаны и внедрены в производство глиноземошпинельный и глиноземомагнезиальный бетоны. Бетонная смесь глиноземошпинельного состава марки BORCAST-1 выпускается ОАО БКО с 2003 г. и используется для изготовления различных монолитных элементов футеровки сталеразливочных и промежуточных ковшей, гнездовых блоков сталеразливочного узла, элементов свода крышки дуговых сталеплавильных печей.

В 2012–2014 гг. для футеровки сталеразливочных ковшей ОАО БКО разработаны составы глиноземомагнезиальных бетонов, имеющих повышенную устойчивость к расплаву металла, высокие механическую прочность и плотность. Это было достигнуто благодаря оптимально подобранной дисперсности материалов, использованию высокочистых сырьевых компонентов (табулярного глинозема), а также супер- и гиперпластификаторов нового поколения. Помимо этого, для компенсации расширения и достижения необходимой технологичности бетона в его состав вводили добавку микрокремнезема.

В настоящее время в условиях конвертерного цеха № 2 НЛМК серийно применяется глиноземомагнезиальный бетон марки BORCAST-96 WTA. Рекомендованный специалистами ОАО БКО график сушки этого бетона позволяет обеспечить максимально равномерное удаление влаги по всему объему футеровки за 58 ч. Идя навстречу пожеланиям заказчиков, для снижения длительности сушки монолитной футеровки с 58 до 42 ч и исключения ее взрывного растрескивания специалистами исследовательского центра ОАО БКО проведены лабораторные исследования, направленные на оптимизацию вещественного состава шихты этого бетона. Вновь разработанной смеси присвоена марка BORCAST-96 WTP. Бетон испытан в условиях КЦ-2 НЛМК без снижения стойкости.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**ШПИНЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ
СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ**© К. т. н. **Т. В. Ярушина**, **М. Ю. Латкин**
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Продуктовая линейка углеродсодержащих огнеупоров Группы Магнезит представлена широким ассортиментом продукции и насчитывает более 100 марок. Несколько лет назад она была дополнена шпинелеобразующими огнеупорами — алюмопериклазоуглеродистыми марки АПУ-70 и периклазоалюмоуглеродистыми марки ПАУ-65. Однако промышленное внедрение новые технологии получили только в 2014 г. после серии предварительных испытаний в службе на ряде российских металлургических предприятий. При выборе схемы футеровки сталеразливочных ковшей учитывают разнообразные параметры, влияющие на срок службы огнеупорных материалов. Это максимальная рабочая температура, состав шлака (например, отношение CaO/SiO_2 , наличие Al_2O_3 и CaF_2 и др.), количество плавов в сутки, кислородный потенциал, внеплановые простои и их продолжительность, работа под вакуумом, влияние продувки газом и другие.

Исследование огнеупоров после службы в сталеразливочных ковшах показало, что важным пре-

имуществом изделий марок АПУ-70 и ПАУ-65 является образование при температуре эксплуатации алюмомагнезиальной шпинели, что сопровождается необратимым расширением. При этом происходят уплотнение горячей (рабочей) поверхности футеровки, закрытие швов и снижение открытой пористости структуры; минимизируется инфильтрация стали в футеровку. На рабочей поверхности огнеупоров образуется защитный слой из комбинации фаз с высокой и средней температурой плавления (в результате химической реакции между шлаком и алюмомагнезиальной шпинелью), предохраняющий огнеупорный материал от износа. Отличительной особенностью изделий марки АПУ-70 является их устойчивость к абразивному износу, что особенно важно в зоне удара струи металла в дно сталеразливочного ковша. Испытания в службе показали, что изделия марки АПУ-65 более предпочтительны перед изделиями марки ПАУ-65 для использования в стенах сталеразливочных ковшей из-за их высокой термостойкости и малой склонности к растрескиванию.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ
ДЛЯ СВОДОВ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

© К. т. н. Т. В. Ярушина, И. Г. Маряев

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

В качестве сырья для производства периклазохромитовых огнеупоров марки ПХС, предназначенных для сводов тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, Группа Магнезит традиционно использует спеченный периклаз собственного производства и природную хромовую руду с пониженным содержанием примесей сопутствующих минералов. После разработки и внедрения в серийное производство технологии получения периклазохромитового клинкера с массовой долей Cr_2O_3 до 25 мас. % путем спекания пылевидных фракций хромита и синтетического магнезиального материала появилась возможность реализации в широком промышленном масштабе высокоэффективного способа повышения качества и эксплуатационной стойкости огнеупоров.

Эффект от реализации новой технологии обусловлен тем, что при четком соблюдении технологических параметров производства периклазохромитового клинкера («со-clinker»), в первую очередь максимальной температуры его синтеза и условий охлаждения в печи, удалось получить мелкопористый материал неравновесного состава, чувствительный к условиям повторной термообработки из-за обильного выделения

на границах кристалл – пора вторичного хромшпинелида. При использовании такого материала в качестве компонента шихты периклазохромитовых изделий при обжиге происходит интенсивное спекание за счет процесса массопереноса на границе периклаз – клинкер, что сводит к минимуму дефектность структуры получаемого конечного огнеупора и, как следствие, значительно улучшает его физико-технические и эксплуатационные характеристики.

Замена в составе ПХС-изделий природной хромовой руды на периклазохромитовый клинкер позволила получить более совершенный огнеупор со стабильно высокими качественными показателями, в частности с пределом прочности при сжатии 80–100 МПа, открытой пористостью до 15 % и температурой начала размягчения под нагрузкой не ниже 1580 °С. К особенностям микроструктуры новых огнеупоров относятся хорошее качество керамической связи между компонентами шихты, широко развитая и равномерно распределенная шпинельная фаза, а также значительное количество вторичных хромшпинелидов, предопределяющих повышенную износостойчивость огнеупоров в службе.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ**ОБОРУДОВАНИЕ ПО ОТСЕЧКЕ ШЛАКА С КОНВЕРТЕРА ВО ВРЕМЯ СЛИВА СТАЛИ
ИЗ КОНВЕРТЕРА В СТАЛРАЗЛИВОЧНЫЙ КОВШ**

© В. П. Андреев, А. Н. Медведев

Филиал компании «Пуянг Рефракториз (Групп) Ко., Лтд», г. Магнитогорск, Россия

На современном этапе развития производства стали на конвертерах достигнут значительный результат в шлакоограничительных методах, способных максимально сократить количество шлака, попадающего в сталеразливочный ковш, во время слива стали из конвертера. Но 100 %-ная отсечка шлака происходит при внедрении прогрессивного метода с использованием шибера затвора, дополненного системой «Инфракрасный луч». При этом достигается минимальное количество шлака на зеркале металла в сталеразливочном ковше — не более 40 мм. Вследствие этого сокращаются: количество вредных примесей в стали,

включая S и P; количество используемых ферросплавов; длительность обработки плавки на агрегатах внепечной доводки; количество синтетических шлаков и их аналогов; энергозатраты; затраты на огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей.

Простота конструкции при внедрении системы отсечки шлака с помощью шибера затвора позволяет производить 100 %-ную отсечку шлака, исключить человеческий фактор и значительно снизить затраты при производстве стали в денежном эквиваленте. По опыту ведущих металлургических заводов в Китае, экономия составляет от 0,9 до 1,6 долл. США на 1 т стали.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ**ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ
ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

© К. т. н. И. С. Вохмякова, А. В. Стародумов, к. т. н. А. А. Солодухин

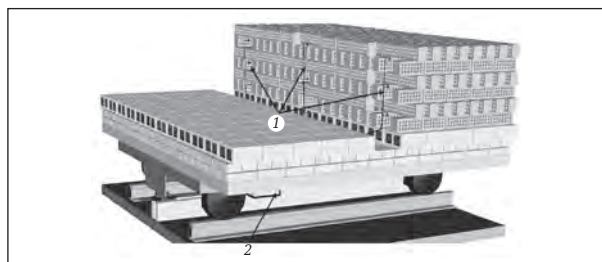
ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия

Термообработка является заключительной стадией в производстве огнеупорных материалов и изделий.

Сушка и обжиг изделий осуществляются в тепловых агрегатах при различной температуре в соответствии с

технологическими картами. При этом температура материала является основным технологическим параметром термообработки, который отслеживается по показаниям стационарных КИП (термопары, пирометры), расположенных в конструкциях теплового агрегата. Если сушка или обжиг происходит без перемещения материалов/изделий в рабочем пространстве, то температура может быть измерена в самом слое/садке. При движении материала/изделий, расположенных на поверхности перемещаемого модуля (вагонетка, тележка), измерение температурного поля с помощью стандартного оборудования затруднительно, и распределение температуры в слое/садке остается неизвестным. Распределение температуры в садке/слое определяет качество конечного продукта и является важной технологической информацией при производстве огнеупорных материалов/изделий.

В компании НПВП ТОРЭКС разработана система непрерывного мониторинга температуры «Термологгер», позволяющая оценивать тепловое состояние в слое/садке обрабатываемых материалов/изделий, расположенных на подвижном модуле. Измерение и регистрация температуры производятся при прохождении подвижного модуля по рабочей ветви теплового агрегата. Перемещающийся модуль, например вагонетку, оснащают датчиками и диагностическим оборудованием (см. рисунок). В садку изделий/материалов, расположенных на поверхности вагонетки, стационарно устанавливают термопары для контроля температуры в различных точках по ширине и высоте садки огнеупорных изделий. Количество термопар и зоны их установки определяют в зависимости от задач. Измерения ведут непрерывно в течение всего цикла термообработки. Регистрацию и хранение результатов измерений температуры осуществляют при помощи электронного регистратора, установленного на вагонетке, который передает данные в информационную сеть предприятия в режиме «on-line» либо после завершения термообработки. Результаты измерений системы и показания стационарных КИП в автоматическом режиме синхронизируются по времени и местоположению вагонетки на рабочей ветви. Для обработки результатов термометрирования используется отдельная рабочая станция с программным обеспече-



Оборудование системы «Термологгер» на вагонетке: 1 — гибкие термопары; 2 — регистратор

нием для хранения и обработки результатов измерений. Результаты измерений отображаются в виде графиков на мониторе рабочей станции как в реальном времени, т. е. во время термообработки изделий, так и после ее завершения.

Система мониторинга температуры «Термологгер» применима к использованию в высокотемпературных тепловых агрегатах, так как электронное оборудование расположено в термозащитном мобильном корпусе для исключения воздействия высокой температуры и электропроводной пыли, что сказывается на продолжительности срока эксплуатации. Применение системы позволяет определять температурное поле в слое/садке материала в реальном времени, снизить количество брака и повысить качество выпускаемой продукции, обеспечить рациональное использование энергоресурсов, корректировать режим тепловой обработки при изменении состава исходного сырья. Использование системы «Термологгер» не требует конструктивных изменений действующего технологического оборудования, а ее удобный и легкий интерфейс позволяет обучиться персоналу за короткое время. Широкий функционал, малогабаритное мобильное оборудование, широкая доступность ЗИП, невысокая стоимость системы «Термологгер» являются отличительными особенностями по сравнению с аналогами.

Система «Термологгер» реализована и успешно применяется при проведении теплотехнических обследований обжиговых конвейерных машин для производства окатышей, агломерационных машин, туннельных печей для обжига керамических изделий, шахтных печей на различных предприятиях России, Украины, Казахстана, Ирана и Бразилии.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПРИНЦИПЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ШАХТНЫХ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

© В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, О. В. Матюхин

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

Шахтные плавильные печи характеризуются высокой эффективностью работы, значительной возможной удельной производительностью (по расплаву до 150 т/м² в сутки), высоким тепловым КПД (до 60–70 %), относительной простотой управления тепловым и газодинамическим режимами, низким уровнем эксплуатационных затрат и слабой зависимостью их

технично-экономических показателей от вида сырья. Однако работа существующих конструкций этих печей даже в современном исполнении отличается низкими технико-экономическими показателями. Это выражается в недостаточной производительности агрегата (4,0–4,5 т/ч вместо 6,0), повышенном расходе кокса (270 кг кокса/т расплава вместо 150–200), температу-

ре перегрева расплава не выше 1400 °С. Попытки поднять ее уровень путем подачи дополнительного воздуха на вагранку приводит к повышению давления в рабочем пространстве, что сопровождается выбросами расплава через сифон. Такое состояние плавильного агрегата связано в первую очередь с неудовлетворительным состоянием ее тепловой и газодинамической работы.

В этой связи основными направлениями реконструкции шахтных плавильных печей следует считать:

- оптимизацию конструкции фурменного пояса (диаметр, количество, угол наклона и др.) на основе данных физического и математического моделирования процесса газораспределения, позволяющую обеспечить наилучшее использование сечения агрегата для процесса шахтной плавки. Это мероприятие позволит при относительно небольших затратах повысить производительность шахтной печи как минимум на 10–15 %;
- оптимизацию режима воздушного дутья по его расходу применительно к изменившимся условиям;
- оптимизацию конструкции и параметров газоотводящего тракта при наличии системы дожига.

Опыт реконструкции аналогичных тепловых агрегатов (чугунолитейная вагранка, шахтные агрегаты обжига известняка, шахтные агрегаты прямого восстановления железа, шахтные печи цветной металлургии) показывает, что она может быть осуществлена поэтапно при относительно низких капитальных затратах. Экспериментальные данные позволяют прогнозировать после реализации предлагаемых технических решений:

- увеличение производительности агрегата на 15–20 % или снижение расхода топлива на 15–20 %;
- снижение объема пылевыноса и газообразных выбросов из рабочего пространства на 20–25 %;
- усиление динамики агрегата в переходные периоды;
- повышение равномерности химического состава получаемого расплава.

Богатый производственный опыт модернизации шахтных печей позволил разработать принципиальный подход к созданию их рациональной конструкции и установлению оптимальных технологических параметров, внедренных на ряде предприятий Урала.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ ГИПСА В УСЛОВИЯХ РОТОРНО-ВИХРЕВОГО АГРЕГАТА

© Е. Г. Подковыркин, В. И. Матюхин, И. А. Павлова, А. В. Матюхина
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Ограниченный парк существующих тепловых агрегатов для обжига мелкодисперсных материалов (вращающиеся печи, печи кипящего слоя и циклонные агрегаты) и их конструктивные недостатки не способны обеспечить необходимое время тепловой обработки и условия достижения требуемых качественных показателей. Для частичного преодоления этих затруднений предлагается к промышленному применению роторно-вихревой агрегат, выполненный в виде неподвижной цилиндрической циклонной печи со встроенным механизмом перемещения материала — ротором, имеющим перегребы полки. При этом поступательное движение слоя материалов по длине печи определяется углом наклона корпуса реактора. Изменяя число оборотов ротора, управляют временем обработки материала в реакторе. Ввод теплоносителя в реактор производится тангенциально через сопло, определяющее начальный скоростной режим газового потока. Материал, поступающий в реактор, движется по спирали навстречу потоку газов в осевом направлении при использовании противоточной схемы или совместно с потоком газов при использовании прямотока. Тангенциальный ввод скоростного потока теплоносителя и развитая тепловоспринимающая поверхность материала обеспечивают высокую интенсивность нагрева материала.

На экспериментальной полупромышленной установке длиной 2,0 и диаметром 0,5 м определены ра-

циональные условия взаимодействия теплоносителя с движущимся пересыпающимся слоем, разработана методика теплового и конструктивного расчетов предлагаемого агрегата при требуемых показателях работы. Установлено, что использование высокоскоростного тангенциального потока теплоносителя позволяет увеличить зону интенсивного теплообмена по длине реактора, получить при равных условиях более высокую температуру подогрева материала при тепловом КПД не ниже 70 %. Возможность обеспечения герметичности рабочего пространства и циклонный механизм движения газов и материалов определяют низкий уровень пылевыноса мелкой части материалов (не более 1,5 %).

Для оценки возможностей предлагаемой конструкции были выполнены экспериментальные исследования процесса обжига гипсового камня с исходной влажностью 9,1 % средним гранулометрическим составом менее 2,0 мм. Гипсовый камень по химическому составу в соответствии с ГОСТ 4013 может быть отнесен ко второму классу. Варьируя максимальную температуру обжига в пределах 400–600 °С и общее время тепловой обработки от 4 до 8 мин, установили, что необходимое время помола обожженных материалов имеет минимальное значение при температуре обжига 460–480 °С и длительности тепловой обработки около 5,8 мин. При этом пониженные температуры и длительность обжига способствуют сохранению исходной

прочной структуры и требуют увеличения длительности помола. При определении сроков схватывания полученных образцов установлено, что все пробы гипса являются быстротвердеющими, а нормальная густота полученных гипсовых вяжущих при водопотреблении 56,7 % достигается при температуре обработки 400 °С, при водопотреблении 50 % — выше 500 °С. Показано,

что при варьировании максимального уровня температуры тепловой обработки и продолжительности этой стадии возможно получение гипсового вяжущего марок (в зависимости от прочности) в пределах Г3 – Г12. Используя конструкцию роторно-вихревого агрегата можно достичь условий формирования даже структуры экстрих-гипса.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

КАСКАДНАЯ ОТМЫВКА ШЛАКОВ

© К. т. н. В. Б. Пономарёв, А. В. Катаев, П. А. Большаков

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

Производство металлов и сплавов связано с образованием значительного количества попутных продуктов, представляющих собой отходы производства. Лишь незначительная часть шлаков утилизируется, основная их масса складывается в отвалах и специальных хранилищах. Вторичная переработка шлаков позволяет выделить из них большое количество ценных компонентов, таких как металлический алюминий, глинозем, кремнезем, хлориды щелочных металлов и др. Так, в промышленности строительных материалов широко используют солевые шлаки алюминиевого производства с содержанием в них хлоридов до 5–6 %. Технологией их переработки предусматривается извлечение водорастворимых солей натрия и калия. Наиболее производительным является активное выщелачивание в аппаратах с интенсивным движением жидкости. Никелевые шлаки нашли применение в производстве абразивных порошков для пескоструйной обработки изделий. В этом случае требуется получение определенных фракций порошкообразных материалов с минимальным загрязнением их пылевыми частицами.

В промышленности для сепарации материалов наиболее распространены гидравлические конусные классификаторы. Основной недостаток этих аппаратов — низкая эффективность отмывки. Повышения эффективности работы технологических аппаратов возможно с применением принципа «каскадности». Авторами разработана конструкция вертикального каскадного гидросепаратора, представляющего собой вертикальную шахту с установленными в шахматном порядке пересыпными наклонными полками. Подача воды осуществляется через распределительную решетку в нижней части шахты. Отмытый продукт собирается в бункере под аппаратом, пылевые

и илистые фракции сливаются через верхний обрез шахты. Поступающий сверху исходный материал многократно промывается восходящим потоком воды и освобождается от мелких пылевых частиц. При этом движущиеся вверх «случайные» крупные зерна имеют тенденцию к возврату вниз в верхних секциях аппарата.

Эксперименты по отмывке никелевого шлака проводили с производительностью по исходному питанию 120 кг/ч при 4-скоростных режимах движения воды: 5, 7, 30 и 38 м³/мин. Результаты исследований показали, что даже при спокойном течении воды 5–7 м³/мин происходит качественная отмывка шлака, подтверждающаяся отсутствием мутности в контрольном сосуде. При развитом турбулентном режиме (38 м³/мин) визуально наблюдается образование над- и подполочных вихрей, улучшающих расслоение частиц шлака, однако при этом небольшое количество крупных зерен попадает в отстойник.

Скорость осаждения U твердых частиц в воде можно определить по формуле Стокса

$$U = \frac{Kgd^2(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}})}{18\eta},$$

где K — коэффициент формы частиц; g — ускорение свободного падения, м/с²; d — диаметр частиц, м; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частиц, кг/м³; $\rho_{\text{в}}$ — плотность воды, кг/м³; η — динамическая вязкость воды, Па·с. Для дробленых материалов осколочной формы частиц рекомендуется $K = 0,4 \div 0,8$. Если принять максимальный диаметр частиц исходного продукта $d = 0,005$ м, получим $U = 12,95$ м/с. Для лабораторного аппарата с площадью сечения $F = 0,01$ м² расход воды составит 7,7 м³/мин, что вполне согласуется с данными лабораторного эксперимента.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

© К. т. н. В. Б. Пономарёв, А. Б. Лошкарёв, В. С. Кузнецов

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

Гранулометрический состав исходного или размолотого материала не всегда отвечает технологическим

требованиям. В соответствии с технологическими требованиями сырьевые материалы, как правило,

требуют дополнительной оптимизации фракционного состава. Например, гранулометрический состав кварцевого песка для стекольного производства не должен содержать зерен крупнее 630 мкм, а фракционный состав известняка не должен содержать более 6 % частиц фракции мельче 100 мкм. Доля частиц фракции мельче 500 мкм широко применяемого в огнеупорном производстве шамотного порошка (ШКВ-1, ШКВ-2, ШКВ-3) допускается не более 25 %.

В данной работе рассматривается задача получения строительного щебня фракции 5–10 мм из отходов дробления горных пород. Цель работы — создание пневмокласификатора для удаления пылевидных частиц фракции мельче 160 мкм. Конечное содержание фракции мельче 160 мкм в готовом продукте — песках (< 5 мм) должно составлять не более 5 %. Производительность линии по исходному питанию 115 т/ч. В исходном материале содержание фракции мельче 160 мкм составляет 15–20 %. Наиболее эффективно поставленную задачу можно решить на поперечно-поточном классификаторе с наклонной жалюзийной решеткой.

В данном аппарате исходный продукт поступает на верхнюю часть жалюзийной решетки, набранной из ряда плоских параллельных пластин. Проходящий сквозь зазоры между пластинами воздушный поток провеивает пересыпающийся по решетке полидисперсный материал. Мелкие фракции увлекаются потоком в пылеулавливающие устройства. Обеспыленные крупные зерна попадают в сборный бункер готового продукта. При проведении испытаний визуально наблюдались большой отскок крупных зерен от решетки классификатора и чрезмерное пылевыделение над жалюзийными пластинами. При этом на

пластинах жалюзи обнаружилось налипание пылевых частиц.

Для уменьшения пыления был разработан и установлен кожух над жалюзийной решеткой с открытой нижней частью, причем площадь открытого сечения в нижней части кожуха равнялась общей площади щелей, образованных пластинами решетки. При одних и тех же технологических параметрах модернизация классификатора привела к уменьшению выхода крупного продукта с 75 до 72 %, т. е. интенсифицировался процесс удаления пылевых частиц. При этом острота сепарации по критерию Эдера – Майера возросла с 53 до 57 %.

Результаты экспериментов показали, что для получения готового продукта с загрязнением фракцией мельче 0,160 мм не более 5 % при объединении мелко- и среднего продуктов требуемая скорость воздушного потока должна составлять 0,88 м/с; при этом выход готового материала 72 %. Для получения продукта с содержанием фракции мельче 0,160 мм менее 5 % при объединении среднего и крупного продуктов скорость потока необходимо увеличить до 1,18 м/с; при этом выход готового материала составит 76 %. Кроме того, при такой организации процесса для разгрузки промежуточного продукта из осадительной камеры не требуется герметичный питатель. В модернизированной осадительной камере можно предусмотреть щелевое отверстие для разгрузки промежуточного продукта с площадью сечения, равной площади единичного канала решетки.

Проведенные конструкторские расчеты показали, что при заданной производительности 115 т/ч размеры жалюзийной решетки составят 1000 × 3500 мм, а энергозатраты на сепарацию продукта — менее 1 кВт/т.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

СОРТИРОВКА СЫРОГО МАГНЕЗИТА НА ДРОБИЛЬНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКЕ ОАО «КОМБИНАТ «МАГНЕЗИТ»

© А. В. Савченко

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

В течение 2012 г. в двух отделениях дробильно-обогательной фабрики комбината «Магнезит» введены в эксплуатацию три автоматические системы сортировки сырого магнезита. Это оборудование успешно эксплуатируется и в настоящее время. Система сортировки представляет собой комплекс оборудования, состоящий из следующих основных узлов: лазерного потокового анализатора MAYA 6060, системы разделения материала (автоматический шибер). Суть работы системы: сырой магнезит фракции мельче 150 мм подается на ленту, над которой установлен лазерный потоковый анализатор. Данные химического состава сырого магнезита в режиме реального времени передаются на компьютер, управляющий узлом сортировки, шибер направляет материал по данным среднего химического состава в соответствующий бункер.

Введенные в эксплуатацию потоковые анализаторы и система сортировки дали возможность отсортировать из потока качественного сырого магнезита материал с иным химическим составом, а также извлечь из потока низкосортного магнезита дополнительный объем качественного сырья. Работа трех систем сортировки позволяет подавать на обжиг сырой магнезит различных марок с гарантированным качеством по химическому составу. Опыт эксплуатации таких систем сортировки указывает на то, что они также могут быть использованы в составе дробильно-сортировочных комплексов непосредственно на местах добычи и первичного дробления рудных материалов, а также для контроля готовой продукции.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ШИБЕРНЫЙ ЗАТВОР СИСТЕМЫ NOVALCO®

© В. Ю. Столярова, Г. Эрнандэс
Компания DEGUISA, г. Амуррио, Испания

Система NOVALCO®, изготовленная и запатентованная компанией DEGUISA, Испания, подходит для работы в любых условиях: разливка в изложницы, вакуумная дегазация, рафинирование в ковше или регулирование потока расплавленного металла на МНЛЗ. Прямолинейное движение затвора позволяет контролировать истечение металла из сталеразливочного ковша, обеспечивая точное регулирование струи расплавленного металла и гарантируя безопасность процесса разлива. Механизм шиберного затвора NOVALCO® производится в нескольких форматах с разным дизайном огнеупоров, что позволяет адаптироваться к любым условиям работы. Модель шиберного затвора зависит от марки стали и специфики оборота сталеразливочных ковшей.

В конструкцию шиберного затвора входят огнеупоры, необходимые для регулирования струи металла. Уникальная конструкция затвора позволяет быстро и просто заменять огнеупорные изделия без снятия затвора. Система крепления позволяет легко снимать и устанавливать шиберный затвор на дно ковша. Система NOVALCO® работает с применением газовых пружин, что гарантирует плотный контакт между огнеупорными элементами независимо от температуры службы затвора. Охлаждение воздухом затвора с газовыми пружинами необязательно. Пружины легко проверяются и меняются при каждой замене огнеупоров. Расположение огнеупорных изделий в шиберном затворе гарантирует равномерное распределение давления и прочный контакт между ними, а также в зоне сталеразливочного отверстия.

Сегодня система NOVALCO® работает на 40 % ковшей Испании. Шиберный затвор DEGUISA устанавливается на ковши вместимостью от 30 до 200 т, диаметр сталеразливочного отверстия от 30 до 80 мм. Последний металлургический завод, открытый в Испании, начал работать в 2012 г.; этот завод полностью оборудован системой NOVALCO®. Завод оснащен индукционными печами, установками печь-ковш, вакуумной дегазации, МНЛЗ. Дно сталеразливочного ковша имело некоторые особенности, что усложняло установку шиберного затвора. Однако этот недостаток был вскоре устранен. Инженерным отделом компании DEGUISA в результате тщательного изучения всех металлургических агрегатов завода был разработан шиберный затвор, полностью адаптированный к конкретным условиям разлива стали на заводе.

На заводе разливают сотни марок стали, что указывает на гибкость политики компании DEGUISA, активно реагирующей на прогрессивное развитие металлургических процессов и повышенные требования клиента. В этой связи компания DEGUISA работает совместно с Исследовательским технологическим центром Испании над созданием новых составов огнеупорных изделий, которые необходимы каждому металлургическому предприятию. На рынке СНГ в сотрудничестве с компанией «Кералит» компания DEGUISA представляет свои шиберные затворы. На сегодняшний день компания испытала 2 шиберных затвора на БМЗ, которые проработали в течение 4 мес. Шиберные затворы были установлены в дно ковшей без каких-либо затруднений.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЯЖУЩИЕ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© К. т. н. В. А. Абызов, Д. А. Речкалов, С. Н. Черногорлов
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), г. Челябинск, Россия

Широкое распространение в отечественной и зарубежной практике производства жаростойких и огнеупорных бетонов получили глиноземистые (ГЦ) и высокоглиноземистые цементы (ВГЦ). Перспективным и недорогим сырьем для получения этих вяжущих являются шлаки алюминотермического производства ферросплавов, богатые глиноземом.

В настоящее время на Ключевском заводе ферросплавов на основе шлака алюминотермической выплавки металлического хрома получают клинкеры высокоглиноземистого цемента (КВЦ-75, КВЦ-70 по ТУ 14-00186482-048-03 с содержанием Al_2O_3 70 и

75 % соответственно) и на основе шлака алюминотермической выплавки ферротитана — продукт плавки глиноземистый с повышенным содержанием CaO ППГ-65К (не менее 65 % Al_2O_3) по ТУ 0798-069-00186482-2011. Обладая высокой огнеупорностью, цементы из этих клинкеров и шлаков отличаются более медленным твердением, чем обычные ГЦ и ВГЦ по ГОСТ 969. Для ускорения твердения в раннем возрасте в данной работе цементы модифицировали добавкой отсева обогащения шлака алюминотермической выплавки безуглеродистого феррохрома (ППГ-50), который содержит значительное количество алюминатов

кальция — Ca и C_{12}A_7 . Это обеспечивает цементам быстрый набор прочности в раннем возрасте. Исследования проводили на цементах с удельной поверхностью 4200–4700 $\text{см}^2/\text{г}$. Регулирование сроков схватывания осуществлялось введением добавок сухих суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов. Активность в марочном возрасте для ГЦ составила не менее 50 МПа, для ВГЦ не менее 35 МПа. Огнеупорность разработанных вяжущих превышает 1400 °С для ГЦ, 1700 °С для ВГЦ (может меняться в зависимости от содержания в исходном сырье Al_2O_3).

На основе полученных вяжущих были разработаны ячеистые жаростойкие бетоны (газобетоны) на тонкомолотом шамотном и корундовом заполнителе. В качестве газообразователя применяли алюминиевую пудру ПАП-2, дополнительно вводили добавку щелочи — NaOH . Средняя плотность газобетона составляет 800–900 $\text{кг}/\text{м}^3$. Предел прочности при сжатии бетона на ГЦ 3,5–4,0 МПа, температура применения

до 1300 °С. Использование шлакового и корундового заполнителей фракции мельче 3 мм позволяет увеличить предел прочности при сжатии до 4,0–4,5 МПа при одновременном повышении температуры применения до 1400 °С. Максимальная температура применения газобетона на ВГЦ не ниже 1500 °С. Применение заполнителя из шлака металлического хрома обеспечивает повышение остаточной прочности до 70–80 % после нагревания до 1400 °С.

На основе разработанных вяжущих и заполнителей из шлака металлического хрома были получены тяжелые бетоны со средней плотностью 2500–2600 $\text{кг}/\text{м}^3$, пределом прочности при сжатии после затвердевания 35–50 МПа, температурой применения 1500–1700 °С. Бетоны были применены при ремонтных работах на ТЭС — выполнение обмуровок, элементов теплоизоляции, амбразур горелок. В ООО «Монтажспецстрой» были изготовлены горелочные камни и выполнена футеровка вагонеток для ОАО «Трубодеталь» взамен импортной.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА ФУТЕРОВКИ КОТЛА, РАБОТАЮЩЕГО НА ТВЕРДОМ БИОТОПЛИВЕ

© Д. т. н. В. Антонович, д. х. н. Я. Керене, д. т. н. Р. Стонис, Р. Борис, д. т. н. Е. Шкамат
Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

При использовании различных агрегатов, работающих на твердом биотопливе, наиболее частой проблемой является преждевременное разрушение огнеупорного материала футеровки топочной камеры. Исследовали причины быстрого разрушения двух алюмосиликатных огнеупорных материалов — шамотного бетона и муллитового кирпича, находящихся во время эксплуатации в непосредственном контакте со шлаком, который образовывался в результате оплавления частиц золы, прилипших к поверхности футеровки. С привлечением современных методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рент-

генографического фазового анализа исследованы изменения в микроструктуре и фазовом составе. На основании полученных результатов установлено, что основной причиной разрушения огнеупоров в процессе эксплуатации в агрегатах, использующих твердое биотопливо, является химическая коррозия материала — реакция соединений калия из золы и шлака с алюмосиликатами используемых в футеровке энергетического котла огнеупоров. При этом продолжительная работа агрегата при максимально возможных температурах ускоряет процесс химической коррозии.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ С РЕЖУЩИМ СЛОЕМ ДИСКРЕТНОЙ СТРУКТУРЫ

© Д. х. н. А. В. Беляков¹, С. И. Церман²

¹ ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

Идея связать алмазный инструмент с композиционными материалами (КМ) не нова. В литературе описан подход к алмазонасному слою с металлической матрицей как к композиту, однако структурированию композитного режущего слоя инструмента уделено недостаточно внимания. Исследования связаны в основном с традиционными структурами: с упорядоченным и неупорядоченным распределением алмазных зерен, «сэндвич-структурами». Применение достижений, полученных в области разработки КМ, позволит создавать более высокоэффективные режущие инструменты.

На производственной базе ГК «Адель» под научным руководством ученых РХТУ им. Д. И. Менделеева разработан, успешно испытан и внедрен в производство сегментный алмазный инструмент на металлической связке с дискретной структурой режущего слоя. Структурированные тем или иным образом алмазные зерна, как правило, в «твердой» связке, являются рабочими элементами слоя и распределены в «мягкой», быстро изнашиваемой матрице. Аналогом такого КМ являются абразивные изделия с высокопористой структурой, в которых абразивные зерна сгруппированы в режущие

«кластеры», между которыми расположены поры для размещения продуктов резания.

К традиционным КМ конструкционного назначения обычно предъявляют жесткие требования по механическим характеристикам. Требования же к такому композиту, как алмазоносный слой, специфичны и связаны главным образом с образованием в ходе резания на рабочей поверхности инструмента такой структуры рельефа, которая обеспечивает максимальную интенсивность обработки в течение длительного периода. Этот рельеф выглядит как выступающие над «мягкой» поверхностью «твердые» структурированные рабочие элементы, на вершине которых выступают режущие зерна. Поэтому наряду с традиционно используемыми механическими характеристиками фаз, составляющих КМ, необходимо применять и такой комплексный показатель, как стойкость связки к гидроабразивному износу, который превалирует в зоне резания.

Настоящая работа посвящена моделированию износа связки алмазного инструмента. Моделирование проводи-

ли на базе ранее проведенных исследований, показавших, что в зависимости от величины нагрузки на инструмент при резании меняется соотношение скоростей износа алмазов и связки; это приводит к изменению скорости резания. В этом случае легко измеряемая скорость резания является характеристикой непосредственно инструмента. Износ связки в пределах одного слоя режущих зерен, несложно определяемый через изменение объема инструмента, характеризует именно связку. При этом для проведения теста достаточно всего одного-двух сегментов.

Приведены значения механических характеристик материалов, применяемых авторами, для создания дискретно-структурированного алмазоносного слоя, как традиционных (на базе кобальта и «предсплавов»), так и разработанных в рамках данной программы. Разработан сегментный алмазный инструмент для резания и для других операций по механической обработке (шлифования, сверления) не только огнеупоров, но и бетонов, природного камня и других хрупких неметаллических материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. т. н. В. А. Дерябин, Е. В. Клевакина

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

Брикетиrowание полезных ископаемых представляет собой сложный физико-химический процесс взаимодействия при уплотнении разобщенных твердых частиц. Структура брикетов образуется путем непосредственных контактов частиц между собой или через прослойки связующих и воды за счет прилагаемых усилий прессования.

В этой связи одним из ключевых вопросов в технологии брикетиrowания является выбор связующего вещества. В качестве связующих можно использовать различные вещества, обладающие «склеивающим» (адгезивным) действием и способные затвердевать при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, охлаждение, изменение рН среды и т. д.). Связующие также должны быть нетоксичны, недефицитны, достаточно дешевы, устойчивы к атмосферным воздействиям.

Многие предприятия используют для производства брикетов связующие органического происхождения, в частности лигносульфонаты технические (ЛСТ), которые являются временным технологическим связующим. Это отходы целлюлозно-бумажной промышленности, состав и свойства которых во многом случайны и определяются основным процессом. По сравнению с жидким стеклом ЛСТ имеет более низкий краевой угол смачивания и, следовательно, высокую адгезионную способность. Но в то же время ЛСТ в 2 раза дороже жидкого стекла. На определенном этапе развития промышленности ЛСТ удовлетворяли требованиям к технологическим связующим, однако в на-

стоящее время представляют интерес связующие с высокой формовочной способностью. Она обеспечивает улучшение однородности микроструктуры брикета за счет эффективности распределения мелких частиц и заполнителей.

В этой связи была поставлена задача разработать связующее, которое будет удовлетворять требуемым параметрам и будет экономически более выгодным по сравнению с ЛСТ. Связующее «КОМПАС-БР» представляет собой коллоидную систему на основе жидкого стекла и специальных активаторов. Поскольку жидкое стекло дешевле ЛСТ, оно было взято за основу нового связующего. Для улучшения адгезионной способности в жидкое стекло вводили специальные активаторы. Лабораторные исследования влияния связующего «КОМПАС-БР» и ЛСТ на свойства брикетов были проведены на одном из предприятий Уральского региона. К свойствам брикетов предъявляли два требования: влажность брикетов не должна превышать 4 %, брикеты должны выдержать от 3 до 10 сбрасываний.

Установлено, что влажность брикетов при применении обоих связующих составила 4 %, что соответствует первоначальным требованиям. Брикеты выдерживали, не рассыпаясь, по 3 сбрасывания. Таким образом, использование связующего «КОМПАС-БР» экономически более выгодно. При более высоких требованиях к прочности брикетов на сбрасывание (от 5 до 10) необходимо сохранять целостность брикетов при транспортировке, что достигается их высокой прочностью на сбрасывание.

ОГНЕУПОРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ© К. т. н. **В. А. Дороганов**, к. т. н. **Е. А. Дороганов**, к. т. н. **Ю. Н. Трепалина**,
к. т. н. **Н. А. Перетокина**, д. т. н. **Е. И. Евтушенко**, **О. В. Гавшина**ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

Разработка новых огнеупорных композитов связана с интенсивным развитием научно-технического прогресса, обеспечивающего инновационные перемены в ряде традиционных и новых областей науки и техники. Непрерывное совершенствование различных высокотемпературных процессов вызывает необходимость расширения ассортимента и создания новых огнеупорных материалов, спектр которых весьма широк и разнообразен как по составу, структуре, свойствам (функциям), так и по областям применения. Чаще всего такие материалы применяют для эксплуатации в экстремальных условиях, представляющих собой, как правило, воздействие одновременно высоких температур, механических нагрузок, коррозионных и абразивных факторов. Современные огнеупорные композиты, независимо от способа их получения являются результатом сочетания многих компонентов, которые могут различаться по химическому составу и физическим свойствам. Это различие во многих случаях отрицательно сказывается на основных характеристиках композита, что приводит к снижению качества и долговечности материалов. Одним из перспективных методов получения огнеупоров, по нашему мнению, является технология, основанная на использовании искусственных керамических вяжущих (ИКВ) суспензий, синтезированных по специальной технологии, разработанной проф. Ю. Е. Пивинским. С использованием этого метода можно получать огнеупорные композиты, в которых вяжущие и наполнитель характеризуются химическим и фазовым сродством, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики материалов.

На протяжении последних 30 лет на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ им. В. Г. Шухова проводятся исследования синтеза ИКВ кварцевого, алюмосиликатного, корундового, магнезиального, карбидкремниевых и циркониевых составов. Эти

дисперсные системы характеризуются дилатантным, тиксотропно-дилатантным и тиксотропным характером реологического поведения в зависимости от химического состава исходных материалов. Синтез ИКВ позволяет получать матричные системы высокой плотности, в которых объемная концентрация твердой фазы достигает 75 %, что соответствует минимальной относительной влажности до 12 %. Использование таких систем в качестве вяжущего при получении огнеупорных материалов способствует тому, что на стадии формования изделий (прессование, вибролитье, пластическое формование и т. д.) формируется плотная структура с минимальным содержанием дисперсионной среды, что способствует существенному снижению усадочных явлений как после сушки, так и в процессе термообработки и эксплуатации изделий; при этом материал характеризуется высокой прочностью. В последнее время на кафедре проводятся исследования в области синтеза карбидкремниевых композитов на нитридно-карбидной связке с использованием ИКВ на основе металлического кремния. Итог научно-исследовательских работ кафедры — внедрение в производство кварцевых, муллитокорундовых, корундовых и циркониевых огнеупоров, которые производятся в настоящее время на предприятиях-партнерах и используются в металлургии, теплотехнике, а также при синтезе искусственных монокристаллов.

Таким образом, разработанные огнеупорные композиционные материалы с использованием ИКВ различного состава могут найти применение в различных отраслях промышленности, а также при решении фундаментальных и прикладных проблем защиты агрегатов и оборудования, работающих при высоких температурах. Полученные материалы соответствуют огнеупорным композитам и даже по ряду параметров превосходят их.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТА© К. т. н. **К. Г. Земляной**, д. т. н. **И. Д. Кашеев**, к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**

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

Одним из основных трендов современного рынка огнеупоров, как формованных, так и неформованных, является увеличение роли углеродсодержащих огнеупоров (от 3–5 до 95–98 мас. % углерода). Это обуславливается комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению

к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким ТКЛР и др. Вместе с тем в настоящее время качество используемого в огнеупорной отрасли углерода в России регламентируется только двумя государственными стандартами, в которых контролируемыми параметрами являются зольность, массовая доля примесей (вла-

ги, серы, железа, ионов хлора), содержание летучих веществ, зерновой состав и (для некоторых марок) pH водной вытяжки. Методов определения стойкости материала к окислению нет. В связи с вышеизложенным актуальным становится инструментальный метод определения какого-либо комплексного свойства, которое бы отражало химическую стойкость углеродистых материалов.

Одним из таких методов могут стать дифференциальная сканирующая калориметрия и кинетический анализ процесса окисления углеродистого материала на ее основе. Экспериментальную проверку проводили термогравиметрическим анализом на дифференциальном сканирующем дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» («Netzsch-Gerätebau GmbH», Германия) с использованием программных пакетов Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch®. С исследуемых образцов углеродистых материалов были сняты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °C/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин. Для определения влияния степени кристалличности на процесс окисления определяли параметры кристаллической решетки исследованных углеродистых материалов. Съемку рентгенограмм порошко-

образных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом «MiniFlex 600» («Rigaku – Carl Zeiss», Япония), с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова – Шерера.

Исследовали 4 вида графита: графит тигельный ГТ-1 по ГОСТ 4596–75 «Графит тигельный. Технические условия»; графит литейный ГЛ-1 по ГОСТ 5279–74 «Графит кристаллический литейный. Технические условия»; графит 95 (Г-95) и графит 98 (Г-98) производства КНР; стеклоуглерод СУ-2000 по ТУ 48-20-117–92, волокно углеродное ВМН-4 по ТУ 48-20-155–90; коксовая мелочь по ГОСТ 3340–88 «Кокс литейный каменноугольный молотый. Технические условия». Оценена скорость окисления различных углеродсодержащих материалов. Показано, что на скорость окисления влияют физико-химические свойства углеродистых материалов и их структура. Показана возможность использования современных приборов и методик проведения экспериментов для технологической оценки качества углеродистых материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ ПЕКАМИ

© К. т. н. Г. А. Лысова, к. т. н. С. И. Боровик, Г. В. Попов

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), г. Челябинск, Россия

Периклазоуглеродистые изделия — одни из самых востребованных видов огнеупорной продукции в черной металлургии — используются для футеровки ответственных зон агрегатов сталеплавильного производства. При эксплуатации в сталеразливочных ковшах, печах-ковшах и вакууматорах углеродсодержащие огнеупоры подвергаются эрозии, агрессивному физико-химическому и механическому воздействиям металла и шлака. Присутствие углерода в огнеупорном материале значительно увеличивает его эксплуатационную стойкость и предотвращает проникновение шлакового расплава в огнеупор. На качество огнеупорных изделий и однородность свойств влияют способ введения углеродистой компоненты и процессы взаимодействия связующего материала (фенолформальдегидной смолы и пека) с поверхностью периклаза. Поскольку связующее в процессе изготовления огнеупорного материала проходит стадию жидкоподвижного состояния, актуальным вопросом является изучение смачивающей способности периклаза связующими.

В качестве объектов исследования использовали каменноугольный пек Carbores F, средне- и высокотемпературные каменноугольные пеки ООО «Мечел–Кокс». Сравнительный анализ свойств каменноугольных пеков показал, что опытные образцы при одинаковой пикнометрической плотности различаются температурой

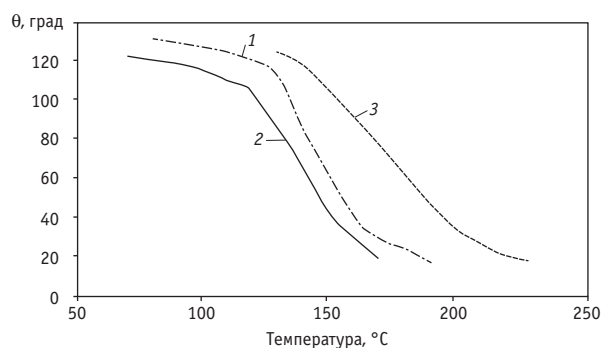
размягчения, выходом летучих веществ и групповым химическим составом, что обусловлено физико-химическими свойствами исходного сырья и технологией изготовления пеков.

Исследования смачивающей способности пеков проводили методом «лежащей капли» на подложке из спрессованных зерен периклаза размерами менее 0,063 мм. Установлено, что начало смачивания поверхности периклаза пеками (краевой угол смачивания равен 90 град) начинается при 128, 138 и 162 °C соответственно для пеков 2, 1 и 3 (см. рисунок). По достижении пеками $\theta = 20$ град происходит впитывание пека в подложку, и далее θ не изменяется. Кривые изменения θ в области 90–20 град имеют разный угол наклона, что свидетельствует о неодинаковой интенсивности процесса.

В координатах уравнения Аррениуса изотермы смачивания представляют собой ломаные линии, имеющие также разный угол наклона, точки перегиба на которых для опытных пеков наблюдаются при разных температурах. Это соответствует θ , приблизительно равному 90, 60 и 20 град и, очевидно, отвечает за фазовые превращения, происходящие в структуре пека. Для каждого из наклонных участков произведен расчет эффективной энергии активации и работы адгезии. Установлено, что пек Carbores F112 с минимальным уровнем энергии активации характеризуется максимальной растекаемостью по

поверхности периклаза и минимальной работой адгезии. Это обусловлено химическим составом пека и фазовым переходом его компонентов при термообработке.

Таким образом, адгезионная и смачивающая способность поверхности периклаза пеками зависит от температуры размягчения и химического состава пека. Поэтому в технологии изготовления огнеупоров при использовании пека в качестве добавки к связующему для обеспечения максимального взаимодействия пека с поверхностью периклаза должен соблюдаться индивидуальный температурный режим с учетом параметров смачивающей способности и растекания пека.



Зависимость изменения краевого угла смачивания θ периклаза пеками от температуры

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМУЕМОСТИ СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

© М. В. Михеев^{1,2}, к. т. н. П. М. Бажин^{1,2}, д. т. н. А. М. Столин^{1,2}, к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)», Москва, Россия

СВС-материалы — объект особый. Их реологические свойства и формуемость еще мало изучены, хотя эти данные весьма важны при разработке технологии получения компактных изделий различного функционального назначения. Для СВС-материалов формование изделий может быть осуществлено только в характерном температурном диапазоне от температуры живучести материала, выше которой материал обладает способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает. Если этот температурный интервал узкий, то процесс формования является «жестким», что означает его низкую воспроизводимость и повышенные технологические требования к оборудованию. Для расширения интервала переработки синтезируемых материалов эффективным приемом является добавление металла — связки в матрицу основного материала.

В данной работе изучали формуемость силицидной керамики на основе MoSi_2 в зависимости от времени задержки синтеза в режиме СВС и температуры нагрева исходной заготовки, а также в зависимости от содержания металлической связки в исходном составе. В качестве объектов исследования были выбраны исходные порошки Mo , MoO_3 , Si , Al . Выбор этих компонентов обусловлен тем, что при горении выбранной системы образуется 90 % MoSi_2 и 10 % Al_2O_3 , что при-

водит к повышению удельного электрического сопротивления в синтезированном материале; Al_2O_3 практически не взаимодействует с MoSi_2 .

Разработанный ранее нами метод свободного СВС-сжатия дает возможность изучить способность к формованию продуктов СВС. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (10–100 МПа). К преимуществам этого метода можно отнести наиболее благоприятные схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале.

В работе исследовано влияние технологических параметров свободного СВС-сжатия, таких как время задержки синтеза и температура нагрева исходной заготовки, на формуемость синтезированных материалов на основе MoSi_2 . Установлено, что нагрев исходной заготовки до 300 °C и добавка 2 % титана в исходную шихту ведут к увеличению степени деформации материала на 13 %, а оптимальный интервал времени задержки синтеза увеличивается в 3 раза по сравнению с материалом без добавки и составляет 3–6 с.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ЖАРОСТОЙКИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ОГНЕУПОРНЫХ ВОЛОКОН

© К. т. н. Ч. Г. Пак¹, к. т. н. В. А. Абызов², П. И. Серов¹

¹ ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

² ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), г. Челябинск, Россия

Проблема экономного расходования топливно-энергетических ресурсов при производстве и применении огнеупорных теплоизоляционных материалов может

быть решена за счет разработки новых составов и совершенствования технологии их изготовления. Особое место при этом отводится использованию материалов,

получаемых на основе огнеупорных волокон. В нашей стране наибольшее распространение получили материалы, изготавливаемые на основе муллитокремнеземистых волокон с применением в качестве связующего органических смол, огнеупорной глины, кремнезоля или композиций на основе органических и неорганических связующих. Недостатком этих связующих является то, что органические связующие в процессе высокотемпературного нагревания изделий в футеровках выгорают, происходит разупрочнение. Изделия на огнеупорной глине необходимо подвергать сушке и высокотемпературному обжигу. Кроме того, органические связующие отличаются высокой стоимостью.

Магнезиальные связующие используются при производстве штучных огнеупоров и огнеупорных бетонов, однако при этом наблюдается сброс прочности после термообработки вследствие разложения магнийсодержащих соединений. При использовании легкого заполнителя в изделиях (вспученный вермикулит, перлит, волокна) можно снизить влияние этого эффекта — такие заполнители компенсируют деформации, возникающие при термическом воздействии.

В данной работе в качестве связующего использовали сернокислый магний (ТУ 6-18-153-82) в виде водного раствора со средней плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ и огнеупорную глину Нижне-Увельского месторождения (ТУ 14-6-336-80), в качестве волокнистого компонента — муллитокремнеземистое волокно (рулонное) МКРР-130 и хромсодержащее волокно МКРРХ-150 (ГОСТ 23619), измельченное волокно ТИАС (ТУ 1529-

010-05802307-2003) Сухоложского огнеупорного завода. Получены волокнистые изделия со средней плотностью от 250 до 330 кг/м^3 и с пределом прочности при изгибе не менее 0,2 МПа. Линейная усадка после обжига при 1100°C не превышает 2 %. Это соответствует показателям изделий марки МКРР-340. Температура применения составляет 1150°C . При использовании хромсодержащего волокна температура применения изделий может быть повышена на $50\text{--}150^\circ\text{C}$.

Для получения более однородной структуры изделий, уменьшения усадки после термообработки, а также для улучшения прочностных свойств в состав шихты вводили огнеупорную глину, что позволило получить изделия плотностью до 600 кг/м^3 . При этом предел прочности при изгибе возрос до 0,5–0,6 МПа. Для улучшения свойств материала в его состав вводили каустический магнезит (20 %) и до 25 % вермикулита, что позволило повысить предел прочности при изгибе после обжига при 1000°C до 0,5 МПа с одновременным увеличением плотности до $700\text{--}900 \text{ кг/м}^3$. Введение добавки шамотного заполнителя фракции мельче 5 мм позволяет получить материал с пределом прочности при сжатии 2,5–4,0 МПа и температурой применения 1250°C .

На основании проведенных исследований были выпущены опытные партии волокнистых плит на магнезиальном связующем. Изделия были использованы для изготовления съемных панелей свода печей обжига керамического кирпича, в футеровке печей цветной металлургии.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский, П. А. Карпец, И. В. Острякова, В. В. Смирнова, Л. В. Остряков

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

В результате детального комплексного исследования изучен механизм формирования керамической структуры ковшевых алюмопериклазоуглеродистых изделий в восстановительной ($p_{\text{CO}} > p_{\text{O}_2}$) и окислительной ($p_{\text{CO}} < p_{\text{O}_2}$) газовых средах в интервале $20\text{--}1600^\circ\text{C}$. В восстановительной среде одновременно происходят реакции прямого (С), косвенного (СО) карботермического и алюмотермического (АI) восстановления в той или иной степени практически всех силикатных и оксидных соединений, а также прямой синтез (из элементов) карбида алюминия Al_4C_3 и кубического карбида кремния $\beta\text{-SiC}$, шпинели. Помимо карбидных фаз в интервале $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$ образуются оксикарбиды алюминия: тетраоксикарбид $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и монооксикарбид Al_2OC .

В результате перечисленных восстановительных реакций в алюмопериклазоуглеродистых изделиях формируется плотная и прочная керамическая микроструктура, представленная полиминеральным сростком корунда, шпинели, карбидов кремния и алюми-

ния, оксикарбидов алюминия и остаточного графита. Впервые установлено псевдоморфное замещение графита наноструктурным карбидом кремния кубической модификации $\beta\text{-SiC}$. При этом протекают сложные газотранспортные реакции с участием парообразных низших оксидов кремния SiO и алюминия AlO , которые конденсируются на графите и корунде с образованием соответственно SiC и оксикарбидов алюминия. Таким образом, традиционные антиоксиданты (металлический алюминий и кристаллический кремний) не только выполняют антиоксидантную функцию по отношению к углеродистым компонентам алюмопериклазоуглеродистых изделий, но и активно участвуют в высокотемпературных процессах формирования и развития керамической структуры этих огнеупоров.

В окислительной среде характер химических реакций изменяется в противоположном направлении. Помимо практически полного обезуглероживания происходит окисление всех бескислородных соединений, сопровождающееся значительной потерей массы и

увеличением общей пористости до 25–35 % (сумма открытой и закрытой пористости). В результате окисления графита, карбида кремния и оксикарбидов алюминия образуется алюмосиликатная стеклофаза, которая находится в виде дискретных включений внутри корундошпинельного высокоогнеупорного структурного каркаса изделия. Синтез шпинели $MgAl_2O_4$ в окислительной газовой среде осуществляется более интенсивно, так как при этом в реакции участвует активный наноглинозем — продукты окисления карбида Al_4C_3 , оксикарбидов Al_4O_4C и Al_2OC алюминия (эффект Хедвала).

В результате проведенных исследований установлен сложный многостадийный механизм формирования микроструктуры алюмопериклазоуглеродистых

изделий в восстановительной и окислительной газовых средах. Выявлено определяющее влияние традиционных антиоксидантов на формирование структуры огнеупоров как в восстановительной, так и в окислительной газовых средах. При этом в восстановительной среде активное участие в формировании структуры принимают газотранспортные химические реакции.

В развитии керамической структуры оксидно-углеродистых огнеупоров исключительно важную и вторую функцию (первая — антиоксидантное воздействие) осуществляют образующиеся при средних ($< 1000\text{ }^\circ\text{C}$) и высоких ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) температурах парообразные низшие оксиды алюминия (Al_2O , AlO), кремния (SiO) и металлического магния.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МИКСЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

© Д. Г.-м. н. В. А. Перепелицын, А. М. Гороховский, И. В. Острякова, М. Н. Дунаева, В. В. Смирнова

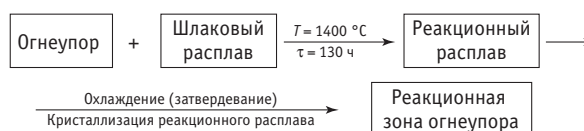
ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

В настоящее время ОАО «Динур» производит широкий ассортимент изделий и неформованных огнеупорных материалов для доменных цехов крупнейших металлургических комбинатов России. Для изготовления высокоглиноземистых обожженных и безобжиговых изделий на заводе используют более 15 высокоглиноземистых плавящихся и спеченных сырьевых материалов как собственного производства, так и импортных, в том числе легированный и белый электрокорунд, карбид кремния, боксит, андалузит, графит и др.

В исследовательской лаборатории Инженерного центра завода постоянно разрабатываются новые эффективные желобные и леточные массы, изделия для воздушонагревателей доменных печей, миксеров. В данном сообщении приведены результаты исследования относительной шлакоустойчивости пяти разновидностей миксерных изделий, изготовленных из различных сочетаний компонентов системы $Al_2O_3-SiC-TiO_2-SiO_2-C$, после испытаний в окислительной (воздух) и восстановительной (коксовая засыпка) газовых средах. В качестве корродиента использовали доменный шлак ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» следующего химического состава, мас. %: SiO_2 37,5, Al_2O_3 15, CaO 37,9, MnO 0,39, MgO 10,5, FeO 0,34, S 0,55; основность — 1,01. Испытания проводили при температуре 1320–1400 $^\circ\text{C}$ и выдержке 75 ч, весь цикл нагрев – охлаждение длился 278 ч.

Для количественной оценки интенсивности изменения макроструктуры образцов-тиглей использовали следующие критерии: объем коррозии (растворения) тигля шлаковым расплавом, объем пропитки стенок и дна образца шлаком, объем остаточного шлака после испытаний. Для выявления физико-химического механизма и фазово-структурных превращений, происшедших в образцах-тиглях при длительном воздействии

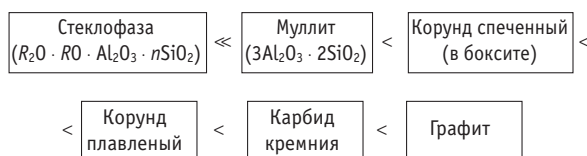
шлакового расплава, выполнен детальный минералогический петрографический анализ полированных образцов в отраженном свете при 625-кратном увеличении. Во всех образцах отдельно определяли минеральный состав наименее измененной зоны, в которой не было прямого контакта со шлаковым расплавом, и реакционной (пропитанной шлаком) зоны. В результате комплексного структурного и генетического анализа установлена следующая общая схема шлаковой коррозии миксерных изделий высокоглиноземистого состава:



При этом в контактной (реакционной) зоне во всех огнеупорах (независимо от состава, но очень резко различающихся по интенсивности) происходили аналогичные фазово-структурные превращения, которые можно представить в следующем виде:



Установлен ряд коррозионной устойчивости всех минералов, входящих в состав миксерных изделий. По снижению скорости растворения в доменном шлаке главные минералы высокоглиноземистых изделий располагаются в следующем порядке:



Таким образом, наибольшую стойкость имеют огнеупоры на основе корунда + карбида кремния + графита. Однако графит надо защищать от окисления

путем введения эффективных антиоксидантов. В целом все огнеупоры в восстановительной среде имеют более высокую шлакоустойчивость (при $T = 1400^\circ C$), так как при этом все переходные металлы как в шлаке, так и в огнеупоре восстанавливаются или до металла (Fe_2O_3 до Fe), или до низших оксидов: TiO_2 до Ti_2O_3 , или до TiO , или до TiC и во взаимодействии не участвуют.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАГНИЙСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СФЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ВАРКИ И ДИСПЕРГАЦИИ РАСПЛАВОВ

© М. С. Полухин¹, к. т. н. С. Ю. Плинер¹, д. т. н. И. Д. Кашеев²

¹ ООО «ФОРЭС», г. Екатеринбург, Россия

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

Исследовательской лабораторией ООО «ФОРЭС» разработаны составы (пат. 2433966 РФ) и технология получения стеклокерамических сфер магнийсиликатного состава, определены и исследованы основные факторы, влияющие на качественные характеристики стеклокерамики: прочность, плотность и соотношение основных фаз.

При дробеструйной обработке стальных отливок широко используют стальную, керамическую и стеклянную дробь размерами от 40 до 2000 мкм. Основными требованиями к свойствам материала являются прочность, твердость и плотность дроби. Прочность и твердость дроби (сферы) определяет количество циклов, которые можно провести без потери качества обработки поверхности. Плотность сфер обуславливает силу удара и глубину обработки поверхностного слоя.

Первоначальную обработку ведут с использованием стальной или чугунной дроби, но для ряда материалов использовать такие материалы, вследствие высокой плотности и возможности разрушения и/или засорения металлом обрабатываемой поверхности, не рекомендуют. Как альтернатива металлическим сферам для конечной обработки черных, нержавеющей, цветных и редких металлов предлагаются керамические сферы из оксидов циркония, алюминия или стеклянные сферы натрийборосиликатного состава. К настоящему моменту разработан новый класс стеклосфер на основе магнийсиликатной стеклокерамики, отличающихся от боросиликатной сферы повышенными прочностью и плотностью, а от керамической — ценой. Это позволило использовать разработанные сферы в качестве промежуточных между стеклянными боросиликатными и керамическими сферами.

Синтез стекла для получения сфер выбран на основе многокомпонентной системы SiO_2 – MgO – Al_2O_3 – RO – R_2O . При разработке состава стекол учитывалось влияние компонентов на плотность стекол, прочностные характеристики и стоимость шихты. Все исходные компоненты шихты широко представлены на рынке с доступной стоимостью. Варку стекол осуществляли в лабораторных печах типа РКЗ-0,25 и в полупромышленной РКЗ-1,2. Диспергация расплава осуществлялась двумя способами: центробежным и диспергацией рас-

плава струей воды высокого давления. При этом были достигнуты следующие результаты. При использовании центробежного способа капли расплава охлаждались в потоке холодного воздуха, а при использовании струи воды высокого давления охлаждение было значительным, особенно при получении фракции 60–200 мкм, и достаточным при получении фракции 200–450 мкм.

Стеклосферы, полученные путем диспергации расплава струей воды высокого давления (до 500 ат), обладали повышенной прочностью в отличие от стеклосфер того же состава, полученных центробежным способом. Для оценки качества сфер использовали методику испытаний пропанта (ISO 13053-2-2006). Содержание разрушенных частиц после приложения давления до 70 МПа не более 4 %, до 120 МПа не более 10 %. В сравнении с прочностью сфер из боросиликатного стекла количество разрушенных частиц после приложения такого же давления составило 85–95 и 99 % соответственно. Различие в прочности обуславливается присутствием клиноэнстатита в стеклосфере магнийсиликатного состава, в результате чего формируется ситаллоподобная структура.

Возможность регулирования дисперсного состава и скорости охлаждения позволяет регулировать количество и размер керамической фазы в магнийсиликатной стеклосфере. При сравнении метода охлаждения сфер фракции 200–450 мкм воздухом и водой были получены данные по разрушенным сферам при приложении давления 70 МПа: 9 и 2 % соответственно. Это указывает на наличие остаточных напряжений из-за роста кристаллов в матрице стекла при изменении ТКЛР. Технологическая особенность водной диспергации расплавов позволяет регулировать фракционный состав от 40 до 1000 мкм путем изменения давления и количества воды. При водной диспергации получен выход годной фракции от 40 до 850 мкм на уровне 95–98 %. При центробежном способе максимальный выход годной фракции 60 % был зафиксирован в этом же диапазоне фракции.

Промышленное испытание стеклосфер магнийсиликатного состава при гидроабразивной и обычной дробеструйной обработке показало, что магнийсиликатная стеклосфера выдержала 350 циклов обработ-

ки, в то время как боросиликатная 35 циклов. Истинная плотность магнийсиликатной стеклосферы находится в диапазоне 2,9–3,2 г/см³ и занимает промежуточное положение между керамической сферой (3,50–3,85 г/см³) и боросиликатной (2,4–2,6 г/см³). Магнийсиликатные

сферы используют на предприятиях с гидроабразивной обработкой (в том числе при обработке лопаток авиационных двигателей), при обработке медицинского инструмента; сферы опробованы также для обработки бурового инструмента и деталей машин.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

© С. А. Поморцев¹, д. т. н. И. Д. Кашеев², Ю. А. Борисова³, А. А. Ряплова¹

¹ ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

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

³ ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия

В настоящее время углеродные волокна находят все большее применение в связи с демонстрируемыми этими волокнами высокими значениями модуля упругости и прочности и широким использованием в конструкционных материалах в качестве армирующих наполнителей. Композиты с полимерными матрицами по техническим характеристикам (прочности, модулю упругости, термостойкости) опережают другие углеродные композиты. Введение волокон в огнеупорную шихту обеспечивает трехмерное объемное упрочнение и повышение долговечности материала, снижение усадки в процессе термообработки, в результате чего значительно возрастают трещиностойкость и ударная вязкость и, как следствие, стойкость огнеупоров.

Исследована возможность армирования периклазоуглеродистых огнеупорных изделий углеродными волокнами. В качестве исходных материалов для проведения лабораторных исследований использовали плавный периклаз, волокна, графит, органическое смоляное связующее. Для исследований применяли волокна длиной до 4 мм; преобладали волокна длиной 0,92 мм. Волокна добавляли в шихту двумя способами: предварительно перемешивали в этиленгликоле (для снятия статического напряжения) и подавали в сухом виде в смеситель после периклаза, увлажненного этиленгликолем. В ходе лабораторных исследований содержание графита в шихте снижали с 7,0 до 4,0 %, содержание остальных компонентов оставалось неизменным.

Добавка армирующих углеродных волокон при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров позволила существенно (на 30 %) повысить их термостойкость и трещиностойкость. В условиях службы

периклазоуглеродистых изделий в сталеразливочных ковшах, в которых происходят постоянный нагрев футеровки (при наливке стали) и охлаждение (при сливе, транспортировке, подготовке к разливке), термостойкость — один из основных показателей (перепады температур достигают 700 °С), регламентирующий стойкость огнеупорных изделий. Несмотря на снижение количества графита (до 4 %) в шихте периклазоуглеродистых изделий окисляемость и доля обезуглероженного слоя остаются на уровне показателей серийных изделий с содержанием графита 7 %. Также остается неизменной пористость образцов до и после коксующего обжига. Постепенный прирост предела прочности при сжатии после коксующего обжига позволяет футеровке иметь больший ресурс и способность к физическому и химическому износу.

Анализ ТКЛР позволяет сделать вывод, что эффект армирования структуры периклазоуглеродистых изделий проявляется при температурах выше 1200 °С и компенсирует процесс усадки, который ярко выражен у контрольного образца. В образцах с добавкой углеродного волокна выше 1200 °С рост замедляется, но усадка не наблюдается.

Результаты исследований показали возможность работы с углеродными волокнами без предварительного снятия статического напряжения путем введения волокна в сухом виде непосредственно в смеситель, что значительно упрощает задачу. Добавка углеродного волокна в шихту периклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей подтверждает эффективность армирования, повышение термостойкости, трещиностойкости, ударной вязкости и долговечности огнеупоров.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СУХАЯ КОРУНДОШПИНЕЛЬНАЯ СМЕСЬ С ДОБАВКОЙ ПЛАВЛЕННОЙ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ПАО «УкрНИИО имени А. С. БЕРЕЖНОГО»

© Д. т. н. В. В. Примаченко, к. т. н. В. В. Мартыненко, к. т. н. Л. А. Бабкина,

к. т. н. Л. Н. Солошенко, Л. М. Щербак, Т. Г. Тишина

ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» проведены

исследования зависимости свойств сухой корундошпинельной смеси марки СКШ и образцов из нее от

количества (14, 21 и 27 %) добавки плавленной алюмомагнезиальной шпинели собственного производства с соотношением Al_2O_3 к MgO 85:15. Установлено, что применение оптимального количества плавленной алюмомагнезиальной шпинели в составе смеси СКШ обеспечивает снижение шлакопропитки образцов примерно на 28 % по сравнению со шлакопропиткой образцов с импортной спеченной алюмомагнезиальной шпинелью.

Показатели физико-химических свойств сухой корундошпинельной смеси СКШ, содержащей плав-

ленную алюмомагнезиальную шпинель: химический состав, мас. %: Al_2O_3 95,0–96,0, MgO 2,8–4,0, SiO_2 0,2–0,4, Fe_2O_3 0,2–0,3; зерновой состав — фракция мельче 3 мм; предел прочности при сжатии образцов из смеси после термообработки при 1580 °С 18,0 МПа, открытая пористость 26,7 %, кажущаяся плотность 2,87 г/см³.

Сухая корундошпинельная смесь СКШ рекомендуется для футеровки индукционных тигельных печей с температурой службы выше 1580 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

НИЗКОЦЕМЕНТНАЯ МУЛЛИТОКОРУНДОВАЯ САМОРАСТЕКАЮЩАЯСЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ С ДОБАВКОЙ ПЫЛЕВИДНОГО КВАРЦА

© Д. т. н. В. В. Примаченко, к. т. н. В. В. Мартыненко, к. т. н. Л. А. Бабкина, к. т. н. И. В. Хончик, Л. Н. Никулина

ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» проведены исследования влияния добавки пылевидного кварца марки А по ГОСТ 9077 (дисперсностью < 50 мкм) на свойства низкоцементной муллитокорундовой саморастекающейся бетонной смеси марки СМКНЦБС-1 и образцов из нее. Установлено, что использование добавки пылевидного кварца в оптимальном количестве улучшает спекание и интенсифицирует процесс муллитообразования, вследствие чего повышается прочность образцов после обжига при 1450 °С примерно в 1,5 раза и снижается их открытая пористость примерно в 3 раза.

На основании проведенных исследований разработан новый вид продукции — низкоцементная муллитокорундовая саморастекающаяся бетонная смесь марки СМКНЦБС-3 с кварцесодержащей добавкой. Разработанная бетонная смесь характеризуется следующими показателями: Al_2O_3 не менее 85 %, CaO 1,0–2,5 %, SiO_2 4,5–6,5 %, Fe_2O_3 не более 1,0 %; зерновой состав — фракция мельче 3 мм; предел прочности при сжатии образцов из смеси после термообработки при 110 и 1450 °С не менее 30 и 120 МПа соответственно.

Бетонная смесь марки СМКНЦБС-3 рекомендована для футеровки элементов тепловых агрегатов в малодоступных для применения вибрации зонах.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ТЕРМОСТОЙКИЙ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫЙ ОГНЕПРИПАС ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

© Д. т. н. В. В. Примаченко, к. т. н. В. В. Мартыненко, к. т. н. И. Г. Шулик, к. т. н. С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко

ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» разработана технология изготовления способом вибролитья из зернистых масс муллитокорундового огнеприпаса (короба для отжига металлических и керамических заготовок, лодочки для отжига ферритовых заготовок и др.), применяемого в различных тепловых агрегатах.

В институте систематически проводятся усовершенствования разработанных технологий, в том числе направленные на повышение качества изготавливаемой продукции для увеличения срока службы огнеупоров. В частности, первоочередными эксплуатационными требованиями к применению огнеприпаса являются высокие термостойкость и механическая прочность, особенно при повышенных рабочих температурах, а также постоянство объема. Для увеличения прочности огнеприпаса при сохранении высокой термостойкости исследовали влияние вида, количества, соотношения

современных диспергирующих добавок в зависимости от температуры окружающей среды на закономерности текучести массы при вибрации; влияние фазового состава и структуры глинозема на свойства массы и показатели свойств обожженных изделий; диапазон рабочих характеристик массы.

В результате выполненных исследований повышена прочность муллитокорундового огнеприпаса (примерно в 2 раза предел прочности при сжатии и в 1,3 раза предел прочности при изгибе при 1450 °С), что позволит увеличить его оборотоспособность. Полученные изделия имеют следующие физико-механические свойства: открытая пористость 13,5–15,6 %, пределы прочности при сжатии 170–221 МПа, при изгибе при 1450 °С 7,0–7,8 МПа, температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа 1650–1660 °С, остаточные изменения размеров при 1600 °С 0,0–0,1 %, термостойкость (1300 °С — вода) более 20 теплосмен.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРУНДООКСИДЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ И КОРУНДОПЕРИКЛАЗОВЫХ ТИГЛЕЙ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ ПРИ ПЛАВКЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СПЛАВОВ

© Д. т. н. В. В. Примаченко, к. т. н. В. В. Мартыненко, к. т. н. И. Г. Шулик, к. т. н. С. В. Чаплянко, Л. П. Ткаченко, Т. Г. Тишина, Е. А. Бондаренко

ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» разработана технология изготовления способом вибролитья высокоогнеупорных тиглей различного состава (муллитокорундового, корундошпинельного, периклазошпинельного и др.) для индукционной плавки сплавов. Выбор состава плавильного тигля проводят, исходя из состава сплава и требований к металлическим отливкам. При плавке коррозионно-стойких сплавов на никелевой и кобальтовой основе применяют корундооксидцирконийсиликатные и корундопериклазовые тигли. Корундооксидцирконийсиликатные тигли обладают высокими термостойкостью, плотностью, прочностью и предназначены для индукционной вакуумной плавки сплавов при температуре до 1650 °С. Корундопериклазовые тигли наряду с высокими показателями свойств, в частности термостойкости, обладают хорошей адсорбционной способностью к окисленным элементам сплава и предназначены для индукционной вакуумной и открытой плавки сплавов при температуре до 1800 °С.

Испытание тиглей проводили при вакуумной индукционной плавке коррозионно-стойких сплавов на никелевой и кобальтовой основе. Температура плавки сплава (масса шихты ~90 кг при вместимости тигля 120 кг) составляла 1450–1500 °С, продолжительность 90–100 мин. Тигли показали равную стойкость — 14 плавов, при этом корундооксидцирконийсиликатные тигли были сняты с эксплуатации по причине локального эрозионного разъедания стенки тигля в районе «зеркала» металла, а корундопериклазовые тигли — из-за развития термической трещины и сетки микротрещин. Изменения химического состава сплава за счет влияния огнеупора не выявлено. Следует

отметить, что ранее плавку таких сплавов осуществляли в тиглях зарубежного производства, стойкость которых в сопоставительных условиях составляла 6–10 плавов.

Исследованиями тиглей после службы установлено:

- наличие зональной структуры в корундооксидцирконийсиликатных тиглях — наименее измененной, переходной (средней мощностью 2,5–3 мм, максимум до 7 мм) и рабочей (средней мощностью 0,05–0,06 мм, максимум — до 0,2 мм) зонами, а в корундопериклазовых тиглях — наименее измененной и рабочей (средней мощностью 0,1 мм, максимум до 0,5 мм) зонами;

- содержание основных оксидов в корундооксидцирконийсиликатных тиглях после службы незначительно изменилось: уменьшилось содержание SiO_2 (на 0,17 и 0,22 %) и увеличилось содержание Al_2O_3 (на 0,16 и 0,41 %) в наименее измененной и переходной + рабочей зонах соответственно, а в корундопериклазовых тиглях содержание основных оксидов до и после службы осталось без изменений;

- образование шпинелида (твердые растворы) сложного переменного состава, который в рабочей зоне корундооксидцирконийсиликатных тиглей формирует со сростками корунда и бадделеита пористый слой, частично сдерживающий инфильтрацию компонентов сплава по толщине тигля, а в рабочей зоне корундопериклазовых тиглей формирует с корундом связки плотный буферный слой, существенно сдерживающий инфильтрацию сплава по толщине тигля.

В целом проведенные испытания корундооксидцирконийсиликатных и корундопериклазовых тиглей в службе показали эффективность их применения при плавке коррозионно-стойких сплавов на никелевой и кобальтовой основе.

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© К. т. н. В. В. Промахов, к. т. н. И. А. Жуков, к. т. н. С. А. Ворожцов, А. В. Платов, д. ф-м. н. А. С. Жуков, д. ф-м. н. А. Б. Ворожцов

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

Известно, что термостойкость является важным функциональным свойством для материалов, работающих в условиях частых циклических изменений температуры. Большое внимание исследователей уделяется бескислородным керамикам, в частности нитриду и карбиду кремния и композитам на их основе. Несмотря на высокую температуру плавления бескислородных керамик их использование в качестве

материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях термомеханических воздействий в кислородосодержащей атмосфере, ограничено температурой окисления (~1100 °С). Материалы на основе диоксида циркония обладают уникальным сочетанием высокой температуры плавления (~2700 °С), повышенной прочности и низкой теплопроводности. При этом ТКЛР ZrO_2 близок к ТКЛР металлов, что дает

возможность использования циркониевой керамики в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах.

В качестве материалов для исследований выбраны композиты системы ZrO_2 — MgO с различным содержанием MgO . Керамика была получена из порошков, синтезированных плазмохимическим методом. Были определены основные свойства материалов (модуль упругости, твердость, плотность и ТКЛР). Эксперименты по оценке термостойкости композитов проводили путем циклических термоударных воздействий $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ — вода. Установлено, что после первого термоудара вследствие низкой теплопроводности ZrO_2 поверхность образцов всех составов подвергается микрорастрескиванию с образованием трещиноватой блочной структуры. При этом предел прочности при сжатии образцов снижается на 20 %. Следует отметить, что предел прочности при сжатии исследуемых образцов после 200 циклов термоударных воздействий составлял более 50 МПа.

Проведенные исследования показали, что по мере увеличения числа термоударов в образцах всех составов сокращалась доля кубической модификации ZrO_2 и, соответственно, возрастало содержание моноклинной модификации. При этом увеличение доли низкотемпературной фазы ZrO_2 наблюдалось уже после первого термоудара. Увеличение количества моноклинной фазы при термоударах явилось результатом распада твердого раствора ZrO_2 — MgO ; на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких термоударов появлялись рефлексы MgO .

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», соглашения № 14.578.21.0098, № 14.578.21.0025, № 14.578.21.0034, а также в рамках Грантов Президента и МК-5883.2014.8 и МК-5681.2014.8.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МОНОЛИТНО-СЛОИСТЫЕ КОРУНДОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ПЕРЕХОДНЫМ СЛОЕМ

© Д. т. н. В. Н. Соков, к. т. н. С. Д. Сокова

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

Основой получения конструкционно-теплоизоляционных разноплотных изделий и их надежной службы в условиях высоких температур и особенно при попеременном нагревании и охлаждении является создание надежного сочленения разноплотных слоев, различающихся, как правило, температурной деформацией. Для этого необходимы, во-первых, создание фасонной поверхности контакта слоев а во-вторых — наличие переходного слоя, размывающего температурные напряжения, возникающие между разноплотными слоями. Большое внимание должно уделяться качеству сцепления слоев, влияющему на надежность и долговечность материала. При формировании таких изделий необходимо идти по пути создания моносистем, обеспечивающих совместную работу всех слоев конструкции, в структуре которой должно происходить взаимное проникновение несущего и теплоизоляционного слоев. Одновременно должна образовываться развитая удельная поверхность на плоскостях соприкосновения слоев и возникновения между ними переходной зоны, усиленной наночастицами минеральных компонентов, полученных в процессе формования изделий под влиянием комплексного воздействия на самоуплотняющиеся массы гидротеплосилового поля.

Получение энергоэффективных двухслойных изделий с плавной переходной зоной между слоями за один технологический прием решалось на примере получения корундовых разноплотных изделий. Суть способа получения разноплотного корундового изделия из самоуплотняющихся масс путем их электропрогрева в замкнутой перфорированной форме состоит в сле-

дующем. В лопастной мешалке сначала готовили массу влажностью 35–40 % для плотного слоя и заливали ее в форму с перфорированным днищем. Затем готовили формовочную массу для теплоизоляционного слоя в такой последовательности: загружали в мешалку подвспененный полистирол, воду затворения и смесь молотого глинозема и электрокорунда, все это перемешивали 3–4 мин. Готовую массу влажностью 40–45 % укладывали на плотный слой и форму закрывали крышкой, создавая замкнутый объем. Прогрев масс осуществляли электрическим током промышленной частоты (50 Гц) через электроды, расположенные на верхней и нижней гранях формы. Масса под действием переменного тока в течение 4–5 мин нагревалась до 90–100 $^{\circ}\text{C}$, и полистирол, проявляя свою активность, равномерно вспенивался по всему объему теплоизоляционного слоя.

В результате развиваемых внутренних усилий, достигавших 0,2–0,4 МПа, происходили уплотнение твердой фазы, отжатие из формы через перфорацию части воды затворения (до 70 %) и приформовывание пористого теплоизоляционного слоя к плотному. Между слоями разной плотности образовывался переходный слой за счет частичной коагуляции капилляров и пор выносимыми водой мелкодисперсными частицами глинозема. Толщину плотного и теплоизоляционного слоев выбирали, исходя из теплотехнического расчета, а также из конструктивных требований. Свежеотформованный сырец подсушивали на поддоне в течение 2 ч при температуре теплоносителя 110–120 $^{\circ}\text{C}$, далее следовал обжиг.

Количество воды затворения определялось удобоукладываемостью массы и возможностью внедрения в ее поверхность вспенивающихся зерен полистирола, т. е. обеспечением получения фасонной поверхности контакта слоев. Эти условия выполнялись при введении в смесь воды в количестве 42–45 %. В состав теплоизоляционного слоя в качестве твердых компонентов входило то же сырье плюс подвспененный полистирол (сверх 100 %), играющий роль уплотняющей и поризующей добавки. Подбор состава смеси для этого слоя производили по принципу достижения минимального различия в общей линейной усадке плотного и пористого слоев. Опыты показали, что снижение содержания в шихте электрокорунда и увеличение пористости материала приводят к некоторому росту огневой усадки. При этом различие в общей линейной усадке слоев не превышает 1,7 %.

При электродном прогреве самоуплотняющихся масс механизм внутреннего тепломассопереноса принципиально отличается от механизма тепломассопереноса при контактной сушке. При этом способе направление тепломассопотоков остается неизменным на всех стадиях термообработки. Максимальный перепад температур на стадии разогрева смеси между центральной зоной и периферийной не превышает 8 °С. Равномерный нагрев масс без существенных температурных перепадов и обеспечение практически однородного температурного поля создают предпосылки к ускорению подъема температуры без отрицательного воздействия на структурообразование двухслойного корундового изделия. Для практического применения рекомендуется электропрогрев самоуплотняющихся масс со скоростью 40–50 °С/мин.

Результаты экспериментов показывают, что окончательное вспенивание полистирола в самоуплотняющихся массах происходит в течение 50 мин; при этом основной расход электроэнергии приходится на пер-

вые 20 мин, т. е. в период разогрева смеси. В дальнейшем необходимо лишь поддерживать температуру на уровне 80–100 °С. При таком режиме электропрогрева общий расход электроэнергии составляет 76,5 кВт · ч на 1 м³ изделий. После окончания механического отжатия влаги из формуемых масс и раскрытия формы в структуре сырца еще остается часть воды затворения, однако удаление такой влаги при конвективной сушке допускает применение форсированных режимов, так как за счет уплотнения твердой фазы при электропрогреве частицы электрокорунда создают безусадочный каркас.

Следует учитывать, что сырец после распалубки имеет температуру 60–70 °С, поэтому подсушку сырца производили прямоточным методом при 120–130 °С до остаточной влажности 3–4 %. Продолжительность сушки при этом составляла 2–3 ч для изделий в виде кирпича и 3–4 ч для блоков на 3 кирпича. Сочетание электропрогрева с конвективной сушкой позволило организовать сушку сырца за 3–5 ч. Ввиду высокой прочности сырца (0,6–0,8 МПа) погрузка изделий на печные вагонетки может выполняться автоматами.

Таким образом, предложен режим обжига изделий при 1550–1600 °С с выдержкой при максимальной температуре 4 ч. Изделия не подвергаются обрезке и шлифованию. Результаты определения основных свойств разноплотных корундовых изделий показали, что полученные методом самоуплотнения изделия со средней кажущейся плотностью 1200–1500 кг/м³ имеют дополнительную усадку при 1650 °С 0,5 %, теплопроводность при температуре на горячей поверхности 1400 °С 0,689 Вт/(м · К). Разработанный способ позволяет совместить на этапе формования уплотнение масс, их обезвоживание, обеспечение четких граней и ребер, хорошей лицевой поверхности, выштамповывание любого профиля изделий, например пазогребневых.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПЛАВЛЕНОЛИТЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ПЛАВКИ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА Е

© Д. т. н. В. А. Соколов¹, к. т. н. С. В. Махов²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»,
Москва, Россия

² ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)»,
Москва, Россия

Основой для производства наиболее распространенных пластиков общего назначения являются бесщелочные алюмоборосиликатные расплавы (стекло Е). Такие стеклопластики, обладающие высокими прочностью и электрической стойкостью, применяются для изготовления электроизоляционных, конструкционных и теплоизоляционных материалов. Расплавы стекла Е при температуре варки 1570 °С характеризуются исключительно высоким коррозионным воздействием на футеровку плавильных печей с разрушением в короткий срок практически всех типов выпускаемых

промышленностью огнеупоров. Единственными материалами, обеспечивающими необходимую кампанию стекловаренных печей на предприятиях стекловолокна, являются хромосодержащие и хромосодержащие огнеупоры. Высокая огнеупорность и химическая инертность оксида хрома послужили основанием для создания керамических хромосодержащих огнеупоров (> 90 % Cr₂O₃), характеризующихся чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью при высоких температурах в минеральных расплавах (стекловолокно, минеральная вата, базальтовое волокно и др.). Отсут-

ствие в России специализированного производства таких огнеупоров ведет к зависимости отечественных предприятий от зарубежных поставок хромоксидных огнеупоров, стоимость которых превышает 30 тыс. евро за 1 т.

Альтернативой керамическим хромоксидным огнеупорам являются отечественные плавнелитые хромсодержащие огнеупоры, содержащие более 45 % Cr_2O_3 . Так, опытно-промышленные партии плавнелитого хромалюмоцирконового огнеупора ХЦ-45 прошли успешные испытания в промышленных печах при варке стекла Е ступинского завода «Стеклопластик», продлив их кампании в 2–3 раза. Для повышения коррозионной стойкости огнеупоров типа ХЦ-45 исследовали плавные материалы системы $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Одновременно ставилась задача сокращения использования в составе огнеупора диоксида циркония — дефицитного и дорогостоящего сырьевого компонента.

Для опытно-промышленного производства и применения в печах по производству стекла Е разработан плавнелитой хромсодержащий огнеупор типа ХПЛ-85 следующего химического состава, %: Cr_2O_3 80,3, SiO_2 11,2, Al_2O_3 4,0, MgO 2,1, ZrO_2 0,9, Na_2O 1,2. Структура огнеупора представлена кристаллической частью, состоящей из 65 об. % эсколаита и 15 об. % шпинели, а также стеклофазой в количестве до 20 об. %. Высокую коррозионную стойкость огнеупору обеспечива-

ют эсколаит и алюмохромомagneзиальная шпинель с повышенным содержанием Cr_2O_3 . Присутствие достаточно высокого количества стеклофазы способствует повышению жидкотекучести расплава, хорошему заполнению литейных форм и снижению трещиноватости огнеупорных изделий. Одновременно следует отметить, что стеклофаза, обычно являющаяся наименее стойким структурным компонентом, в данном огнеупоре вследствие высокой степени ситаллизации игольчатыми кристаллами Cr_2O_3 обладает повышенными вязкостью и тугоплавкостью, что улучшает эксплуатационные характеристики огнеупора.

Испытания огнеупора ХПЛ-85 в расплаве бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е показали его равную коррозионную стойкость с керамическими хромоксидными огнеупорами ХСУ (Опытный завод ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного, Украина) и С1215 (SEPRO, Франция). Следует отметить, что плавнелитые хромсодержащие огнеупоры, аналогично разработанным в России, широко применяются за рубежом в самых разных производствах (стекло- и минеральное волокно, утилизация радиоактивных отходов и др.). Разработана технологическая и конструкторская документация для опытно-промышленного получения хромсодержащего огнеупора ХПЛ-85, которая является основой для создания отечественного производства плавнелитых коррозионно-стойких материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СИНТЕЗ СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

© Д. т. н. А. М. Столин^{1,2}, М. В. Михеев^{1,2}, к. т. н. П. М. Бажин^{1,2}, к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)», Москва, Россия

Одним из перспективных методов получения силицидной керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных компонентов. Особенность метода заключается в возможности протекания самораспространяющейся реакции в узкой зоне, которая перемещается по всему веществу за счет теплопередачи после локального кратковременного инициирования в исходной смеси реагентов.

Среди силицидной керамики наиболее распространена керамика из дисилицида молибдена MoSi_2 . Она характеризуется малым электрическим сопротивлением (170–200 мкОм · см), стойкостью в окислительных средах (до 1700 °С), расплавах металлов и солей. Из материала на основе MoSi_2 изготавливают высокотемпературные нагревательные элементы (ВНЭ), используемые в печах электросопротивления для разогрева до температур 1700 °С. ВНЭ производят по технологиям порошковой металлургии за десятки часов на разных установках, в несколько технологических стадий. Кроме того, при изготовлении ВНЭ используется пластифици-

катор — бентонитовая глина, которая необходима на стадиях формования и спекания. После выполнения своих функций полностью отжечь ее не удастся, что ухудшает физико-механические свойства ВНЭ.

Мало исследованной, но перспективной задачей представляется получение плотных изделий из силицидной керамики в условиях сочетания процесса горения с высокотемпературным деформированием под действием внешних механических воздействий. Это сочетание реализуется в методах СВС-экструзии и СВС-сжатия. В этих методах материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения (1900 К) до температуры живучести (1750 К), выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Сама способность

к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен) отверждения и условий деформирования.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны исходные порошки Mo, MoO₃, Si, Al. Выбор этих компонент обусловлен тем, что при горении образуется 85–95 мас. % MoSi₂ и 5–15 мас. % Al₂O₃, что приводит к повышению удельного электрического сопротивления в синтезированном материале; Al₂O₃ практически не взаимодействует с MoSi₂ и входит в состав промышленных нагревателей в том же количестве.

Использование процесса пластического деформирования приводит к более полному фазообразованию в материале, при этом непрореагировавшие объемы исходных порошков не наблюдаются. Первые испытания образцов показали, что они хорошо выдерживают тепловые нагрузки до температур 1650 °С и выше. Никаких видимых изменений — существенного роста зерен и увеличения размеров пор — в образцах не происходит. Это объясняется тем, что в состав материала, получаемого СВС-методами в условиях механических воздействий, не входят легкоплавкие и легколетучие компоненты, а входит лишь Al₂O₃, выполняющий роль диэлектрической составляющей с температурой плавления 2050 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОВЫХ КАРБОНИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДИСТЫХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ГРАНУЛ

© Д. т. н. С. А. Суворов, к. т. н. В. В. Козлов, к. т. н. Н. В. Арбузова

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

Известные данные по составам масс и способам получения карбонированных огнеупоров свидетельствуют о том, что имеются пути, направленные на улучшение физико-технических и потребительских свойств огнеупоров за счет совершенствования их фазового состава. Это — введение антиокислительных добавок и их комбинаций, поиск альтернативных фенолформальдегидной смоле и пеку типов связующих, формирование более плотного и менее дефектного кокса углеродистой матрицы с применением сочетаний смолы, пека и гибридной сажи.

Считается, что главным фактором, предопределяющим скорость износа карбонированных огнеупоров, является окисление углеродистого каркаса, приводящее к деградации структуры материала. В многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный наполнитель в виде крупной, средней и тонкодисперсной фракций, углеродистый ингредиент, пластификатор, антиокислительные добавки и др., создаются серьезные технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением ингредиентов в объеме смеси, вызванные изменениями физико-химических свойств образующейся массы по мере взаимодействия ингредиентов.

Анализ технических решений по вещественному составу масс карбонированных огнеупоров и способам их образования обнаруживает отсутствие интегрирующего решения, касающегося направленного формирования текстуры массы и структуры карбонированных огнеупоров. В рамках данного исследования разработаны состав и способ образования массы для получения карбонированных огнеупоров с плотной ненапряженной структурой, повышенной прочностью, высоким сопротивлением к окислению. Это достигается направленной организацией текстуры массы и структуры огнеупора управляемым распределением промотора образования карбидных и оксикарбидных фаз (которым является тонкодисперсный порошок металлического алюминия), модифицированной дис-

персной смеси периклаза, металлического алюминия, фенолформальдегидной смолы, пека, графита между нетермопластичным углеродистым ингредиентом (графитом), коксом углеродистой матрицы и огнеупорным зернистым наполнителем (периклазом) полифракционного состава. Структура огнеупора с введением углеродистой составляющей в виде пластифицирующих гранул состоит из агрегатов зерен периклаза размерами 0,5–3,0 мм и их цементирующей связки. Связка включает чешуйчатый графит размерами 0,02–0,30 мм, зерна периклаза мелких фракций (0,1–0,3 мм), частицы тонкодисперсного периклаза и металлического алюминия размерами 0,007–0,020 мм, между которыми располагается углерод органического связующего.

Пористость термообработанных образцов не превышает 3,0 %. Поры заполнены углеродом органического связующего в виде слоя толщиной 0,030–0,015 мм, изолированы и не сообщаются. Образец со стандартным (принятым) введением графита и связующего отличается от него более высокой пористостью; при этом преобладают сообщающиеся поры размерами 0,01–0,03 мм, трещиновидные и кольцевые шириной 0,02–0,07 мм. Заполнения пор органической связкой не происходит.

Введение пластифицирующих гранул, выполняющих функцию временного препрега, приводит к значительному улучшению термомеханических характеристик карбонированных огнеупоров. При этом добавка металлического алюминия должна быть распределена между углеродистым ингредиентом (гранулы) и огнеупорным минеральным тонкодисперсным наполнителем (смесь совместного помола периклаза, графита, порошка фенолформальдегидной смолы, пека, порошка металлического алюминия). Сочетание углеродистых остатков фенолформальдегидной смолы и термопластичного пека в связующем обеспечивает образование менее дефектной структуры коксового остатка, чем в случае использования этих компонентов индивидуально, а также улучшает

примерно в 2 раза термомеханические характеристики и повышает сопротивление окислению периклазового карбонированного огнеупора.

Свойства периклазовых карбонированных огнеупоров, содержащих примерно 10 мас. % углерода, характеризуются следующими средними показателями: после термообработки при 250 °С — открытая пористость 3,1 %, предел прочности при сжатии 84,0 МПа; после коксующего обжига при 1000 °С — открытая пористость 12,6 %, предел прочности при сжатии 50,3 МПа;

после обжига при 1300 °С в воздушной среде — открытая пористость 24,9 %, предел прочности при сжатии 43,5 МПа. Толщина безуглероженной зоны после обжига при 1300 °С 4,0–5,0 мм, при 1530 °С 5,5–7,5 мм.

При промышленных испытаниях разработанных периклазовых карбонированных (~10 мас. % С) изделий в шлаковом поясе ковша ЭСПЦ достигнуто повышение ресурса этой зоны на 34 % по сравнению с применяемыми в ней периклазоуглеродистыми изделиями промышленного выпуска.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КОРУНДОЦИРКОНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

© Д. т. н. С. А. Суворов, к. т. н. И. А. Туркин

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

В наших работах формируется новое направление в развитии материаловедения композиционных оксидных высокотемпературных материалов конструкционного назначения: получение наноструктурированных корундоциркониевых материалов с привлечением электромагнитного поля (ЭМП) СВЧ-диапазона для эффективного управления образованием зернограничной наноразмерной фазы, залечивание микро- и макродефектов в поликристаллической структуре. Инновационные составляющие: формирование внутренних источников теплоты и нанофрагментирование структуры; самоорганизация фрагментов и элементов микроstructures фаз; декристаллизация (уменьшение) размерности кристаллов фаз; механизм уплотнения материала под действием пондеромоторных сил; локализация тепловыделения на дефектах и их сглаживание.

В процессе СВЧ-термообработки под действием пондеромоторных сил ЭМП происходит развитие процесса микропластической деформации фазы на основе диоксида циркония по пленкам эвтектического расплава за счет локального перегрева контактных по-

верхностей фаз в условиях скоростного разогрева материалов внутренним источником тепла. Поверхность скола материала образца после СВЧ-термообработки представляет собой монолитное образование, сложенное зернами корунда и прослойками фазы на основе диоксида циркония. В структуре этой фазы отсутствуют фрагменты размерами более 100 нм. Фаза на основе диоксида циркония образует наноструктуру с эвтектикой и областями колоний наноразмерных доменных образований диоксида циркония.

Высокотемпературная обработка в СВЧ-печи обеспечивает устойчивый воспроизводимый эффект значительного повышения прочности на разрыв, модуля Вейбулла, вязкости разрушения $K_{1\sigma}$ а также снижения разброса значений показателей до 5–15 % (см. таблицу).

Реализованы научные и прикладные принципы сопряжения технологии получения и нормализации свойств корундоциркониевых наноструктурированных огнеупорных материалов способом эффективного управления состоянием межзеренной фазы в поликристаллических системах в ЭМП СВЧ.

Показатель	Конвективное спекание	С дополнительной СВЧ-термообработкой
Модуль упругости E_y , ГПа	340 ± 10	390 ± 10
Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	590 ± 30	1190 ± 60
Предел прочности при разрыве $\sigma_{разр}$, МПа	270 ± 30	540 ± 40
Твердость, ГПа (нагрузка на индентор)	11–12 (30 кг)	18–19 (30 кг) 17–18 (100 кг)
Трещиностойкость (индентированием), МПа · м ^{1/2}	6–8	24–28

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА ИЗВЕЩЕОБЖИГАТЕЛЬНОЙ ПЕЧИ

© К. т. н. Л. В. Узберг¹, к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев²

¹ ОАО «ВНИИМТ», г. Екатеринбург, Россия

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

В период освоения работы новой известеобжигательной печи на ОАО ПНТЗ (г. Первоуральск Свердлов-

ской обл.) было замечено, что в продуктах обжига наряду с целевым продуктом — комовой известью,

имеющей белый цвет, наблюдаются отдельные конгломераты серого, бурого и коричневого цветов. Исследованию подвергались именно эти конгломераты.

Анализ проводили на рентгеновском дифрактометре модели «MiniFlex 600» фирмы «Rigaku», Япония. Возможности установки позволяют оценить качественный и полуколичественный фазовые составы исследуемых проб. Первые результаты анализа рыхлого вещества светло-серого цвета слоистого строения показали, что его фазовый состав представлен кремнеземистыми соединениями (> 26 %) и рядом силикатов кальция различной основности (> 70 %). Это дало основание предположить, что исследованная проба является продуктом обжига кремнистого сланца.

По информации из различных источников известно, что минеральный состав кремнистых сланцев разнообразен. В общем виде кремнисто-сланцевая формация содержит в качестве второстепенных составляющих известняки, доломитизированные из-

вестняки и доломиты. Кроме того, имеются сведения о присутствии в них полевых шпатов. Результаты дальнейших исследований продуктов обжига известью обжигательной печи показали, что продукты, отличающиеся от целевого продукта — комовой извести структурой и цветом, появляются в результате взаимодействия кремнистого сланца и его примесей (полевого шпата, доломита) с известняком. Кремнистый сланец, содержащий до 60 % SiO_2 , является кислым продуктом, который может корродировать огнеупорную футеровку зоны известью обжигательной печи, выполненную из основных периклазошпинельных огнеупоров. Прямых доказательств коррозии футеровки не выявлено. Привнос кремнистого сланца в шихту для обжига известняка нежелателен, так как он снижает выход целевого продукта, оказывает корродирующее действие на футеровку зоны обжига печи, содержит легкоплавкие примеси, которые способствуют появлению оплавленных участков в столбе обжигаемого материала и снижению газопроницаемости слоя.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

© А. П. Чижиков^{1,2}, к. т. н. П. М. Бажин^{1,2}, д. т. н. А. М. Столин^{1,2},
к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН»,
г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)»,
Москва, Россия

Благодаря уникальным свойствам изделий, получаемых на основе ультрадисперсных и нанокерамических частиц, наблюдается повышенный интерес к наноструктурам. Становятся актуальными работы в области материаловедения, направленные на создание материалов с уникальными свойствами на базе использования нанотехнологий. Перспективным объектом исследования в этом плане является корундоциркониевая керамика. Достижение наноструктуры в корундоциркониевой керамике позволит создать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками для различных отраслей промышленности, таких как металлообработка, машиностроение и др. По некоторым оценкам, корундоциркониевая керамика может иметь коэффициент трещиностойкости $K_{1c} \approx 30 \div 40 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и предел прочности при изгибе $\sigma_{изг} \approx 8000 \text{ МПа}$. Такими свойствами в настоящее время не обладает ни один конструкционный материал. Достижение таких свойств возможно в керамике с наноструктурой.

В данной работе используется принципиально новый метод СВС-экструзии, который сочетает горение с последующим пластическим деформированием синтезированных материалов. Первичные частицы СВС-продукта, образующиеся во фронте горения, являются субмикронными и наноразмерными. Действие

интенсивного пластического деформирования позволяет получить наноструктурный материал с равномерным распределением частиц по объему образца, а высокая скорость охлаждения препятствует процессам рекристаллизации и агломерации. В качестве объекта исследования была выбрана керамика на основе системы $\text{TiC-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. В работе представлены результаты исследований, показывающие возможность получения длинномерных изделий из композиционных керамических наноматериалов методом СВС-экструзии. Установлено, что получение наноразмерных элементов структуры материала регулируется режимными параметрами технологического процесса и специальным выбором исходного состава экзотермической смеси. Обсуждаются экспериментальные результаты исследований микроструктуры и свойств полученного наноструктурного композита. Изучены закономерности влияния сдвигового пластического деформирования в процессе СВС-экструзии на микроструктуру и размеры структурных составляющих синтезируемого керамического композита. Полученные композиционные керамические материалы имеют наноструктуру, равномерное распределение фаз по объему образца, низкую пористость (не более 5 %) и высокую микротвердость (до 2100 кг/мм^2).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА РАФИНИРОВОЧНОГО ШЛАКА НА СТОЙКОСТЬ
ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТА ПЕЧЬ-КОВШ**© Д. Т. Н. О. Ю. Шешуков¹, к. т. н. И. В. Некрасов¹, к. т. н. М. А. Михеенков¹, Д. К. Егизарьян¹,
к. г.-м. н. Л. А. Овчинникова¹, д. т. н. И. Д. Кашцев², к. т. н. К. Г. Земляной²,
к. т. н. В. А. Каменских²¹ Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Широкое использование высокоосновных шлаков для рафинирования стали в агрегатах ковш-печь (АКП) выявило ряд проблем, связанных со стойкостью футеровки. Верхний пояс футеровки АКП, непосредственно соприкасающийся со шлаком, выполняется из периклазографитовых огнеупоров, имеющих наиболее высокую стойкость от воздействия высокоосновных рафинировочных шлаков. Фазовый состав рафинировочных шлаков характеризуется присутствием в них значительного количества белита C_2S , имеющего несколько полиморфных модификаций. При проникновении такого шлака в глубину футеровки и дальнейшем ее охлаждении ниже температуры образования низкотемпературной модификации белита — $\gamma-C_2S$ возможно разрушение футеровки за счет увеличения объема шлака при переходе $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$. При рафинировании сталей транспортного назначения рафинировочные шлаки содержат значительное количество SiO_2 , который может вступать в реакции с основной футеровкой АКП, вызывая ее эрозию.

При проведении работы изучали влияние фазового состава рафинировочных шлаков на стойкость футеровки АКП в широком диапазоне фазового состава шлаков, охватывающем все случаи рафинирования стали. Иссле-

дования проводили с применением методов симплекс-решетчатого планирования. Фазовый состав шлаков по содержанию основных оксидов укладывается в область фазовой диаграммы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ при содержании CaO от 40 до 80 мас. %, SiO_2 от 10 до 50 мас. %, Al_2O_3 от 10 до 50 мас. %. Помимо основных оксидов шлаки содержали оксиды, всегда присутствующие в рафинировочных шлаках, — MgO , MnO , FeO , Cr_2O_3 .

Результаты эксперимента позволили выявить фазовый состав шлаков в различных областях факторного плана и влияние фазового состава шлаков на стойкость футеровки АКП. Установлено, что наиболее интенсивно футеровка разрушается в областях факторного плана со значительным содержанием CaO (за счет полиморфизма C_2S) и SiO_2 (за счет химического взаимодействия SiO_2 с футеровкой).

* * *

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

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ В УСЛОВИЯХ
ККЦ № 2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»**

© А. В. Амелин, А. М. Коверзин, С. В. Толстов, А. В. Календа, С. А. Катанаев

ОАО «Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк, Россия

В докладе отражены результаты перевода 350-т сталеразливочных ковшей на шиберный затвор типа «книжка». Приведена информация об опытах по торкретированию рабочего слоя футеровки 350-т сталеразливочных ковшей, о применении техноло-

гии SHOT-кретирования для защиты верхней металлической обечайки кожуха сталеразливочного ковша. В 2014 г. достигнуты положительные результаты при эксплуатации сталеразливочных ковшей ККЦ № 2.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**АНАЛИЗ ФУТЕРОВКИ ОБЖИГОВЫХ КОНВЕЙЕРНЫХ МАШИН ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ**

© К. Т. Н. И. С. Вохмякова, к. т. н. В. А. Горбачёв, к. т. н. А. А. Солодухин

ООО «НПВП ТОРЭКС», г. Екатеринбург, Россия

Обжиговая конвейерная машина (ОКМ) является тепловым агрегатом непрерывного действия, предназначенным для упрочнения и окисления железорудных окатышей. Процесс тепловой обработки окатышей на конвейерной машине заключается в их сушке, нагре-

ве до требуемой температуры, обжиге и последующем охлаждении. Для этого окатыши равномерно укладывают на обжиговые тележки, образующие непрерывно движущуюся по замкнутому направляющим ленту конвейера.

Над рабочей ветвью ленты обжиговых тележек с окатышами расположено печное пространство, образованное горнами и колпаками, а под рабочей ветвью конвейера — газоздушные камеры, служащие для подвода или отвода газов и воздуха через слой окатышей. Тележки с окатышами последовательно проходят технологические зоны обжиговой машины. По длине обжиговая машина разделена на технологические зоны: сушки, нагрева, обжига и охлаждения, а также имеет технологические элементы: переточные коллекторы, опускные патрубки и форкамеры, предназначенные для транспортировки высокотемпературных рециркуляционных газов и смешивания продуктов сгорания природного газа со вторичным переточным газом соответственно. Технологические зоны/элементы отличаются друг от друга как конструкцией, так и условиями работы. Например, в зоне сушки удаляется влага из обрабатываемого материала при 50–60 °С, обжиг осуществляют при 1200–1350 °С; транспортируемый теплоноситель характеризуется высокой запыленностью. При перегрузках окатышей и их перемещении на обжиговой машине образуется пыль, которая потоком газа выносится из слоя. Частицы тонкодисперсной пыли (FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , S, P) оседают на поверхности футеровки и под воздействием высоких температур оплавляются, образуя гарнисаж. Таким образом, футеровка обжиговой машины работает в следующих условиях: продолжительный период эксплуатации (7920 ч/год), различные значения температур, скорости газа, давления/разрежения по длине, запыленность и гарнисаж, а также периодические циклы ее разогрева и охлаждения.

В 1964–1985 гг. футеровку обжиговых машин, построенных на территории бывшего СССР, выполняли из штучных огнеупорных и теплоизоляционных изделий МКС-80, МКС-72, МЛС-62, ШЛ-1,3, ШЛ-0,4. В качестве промежуточной и наружной теплоизоляции использовали МКРП-340, асбест. Огнеупорная кладка на некоторых ОКМ, эксплуатируемых в настоящее время, выполнена только из штучных изделий.

Развитие огнеупорной промышленности в СССР и использование огнеупоров при подготовке железорудного сырья определили активное применение торкрет-бетона с середины 80-х годов XX века на ОКМ. Это позволило повысить стойкость футеровки (отсутствие швов), сократить продолжительность ремонтов, увели-

чить межремонтные периоды, снизить затраты на проведение футеровочных работ и др. При этом рабочий слой футеровки в высокотемпературных зонах (нагрев, обжиг) выполняли из муллитовых и муллитокорундовых штучных изделий.

В 2000-х годах на Северном горно-обогатительном комбинате (Украина) проведена полная замена штучных огнеупорных изделий на волокнистые изделия с использованием шамотно-волокнистых плит для лицевой стороны футеровки, что уменьшило нагрузку на металлоконструкции и обеспечило низкую температуру на их поверхности (60–70 °С, в том числе на поверхности металлоконструкций высокотемпературных зон), сократило расход топлива. Однако эксплуатация облегченной футеровки на ОКМ в течение двух лет показала нецелесообразность использования волокнистых изделий в качестве рабочего слоя футеровки. Высокая запыленность газовых потоков обусловила зарастание пор волокнистых материалов, что ухудшило их теплофизические свойства и привело к разрушению футеровки. Следует отметить, что нанесение защитного огнеупорного покрытия (обмазки) на открытую поверхность плиты, а также правильное ее обслуживание позволили бы предотвратить воздействие пыли на огнеупорный материал и увеличили продолжительность его эксплуатации.

За последние 15 лет в тепловых агрегатах начали применяться низкоцементные огнеупорные бетоны (НЦОБ), имеющие более высокие показатели, чем традиционные при низком содержании воды для затворения (3–7 %). Использование НЦОБ для футеровки ОКМ целесообразно для многих ее технологических зон и элементов. Продолжительная эксплуатация такой футеровки на зарубежных ОКМ показала отсутствие трещин, сохранение монолитности, снижение потерь тепла. Кроме того, сроки монтажа футеровки при использовании НЦОБ, сроки схватывания, продолжительность процесса удаления влаги при вводе теплового агрегата в эксплуатацию и межремонтные периоды значительно сократились. Таким образом, использование НЦОБ является перспективным как для вновь создаваемых, так и для существующих ОКМ. Следует отметить, что НЦОБ, активно используемые в России во вращающихся печах, сталеразливочных ковшах, холодильниках и т. д., производятся на отечественных огнеупорных предприятиях и при этом не уступают по своим характеристикам импортным.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ ККЦ ОАО ЧМК

© К. т. н. Р. Р. Гареев

ОАО «Челябинский металлургический комбинат», г. Челябинск, Россия

В сообщении поднимается тема целесообразности оптимизации затрат на футеровку сталеразливочных ковшей Челябинского металлургического комбината. Отдельно рассматривается актуальность проведения работ, направ-

ленных на совершенствование схемы футеровки, а также производится оценка уровня затрат на футеровку парка сталеразливочных ковшей и их доли в общем объеме затрат на огнеупорные материалы в целом по комбинату.

Анализируются изменения технико-экономических показателей эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей ККЦ с 2004 по 2014 г. Представлены этапы проведения комплексных мероприятий по изменению схемы футеровки сталеразливочных ковшей, проведенных для их адаптации к изменениям технологических процессов выплавки и внепечной обработки стали в ККЦ с последующей оценкой полу-

ченных результатов по факту их внедрения. Освещено существующее положение дел, касающееся футеровки сталеразливочных ковшей ККЦ. Продемонстрирована действующая схема футеровки, как являющаяся оптимальной на данный момент по уровню удельных показателей, так и отвечающая всем существующим параметрам технологического процесса выплавки и обработки металла в ККЦ ЧМК.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПАНИИ «КЕРАЛИТ» ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СИСТЕМЫ ЖЕЛОБОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

© И. В. Егоров, А. Ю. Попов, М. А. Засолоцкий
ООО «Кералит», Москва, Россия

На основании опыта эксплуатации материалов компании «Кералит» на металлургических предприятиях России и Украины были разработаны типовые решения для комплексной футеровки желобов доменных печей. Типовые решения основаны на использовании огнеупорных неформованных и формованных изделий компании «Кералит».

Показаны преимущества и область применения формованных изделий, представлены данные по стойкости неформованных и формованных изделий при эксплуатации в желобах доменных печей.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДКРЕМНЕВОГО БЕТОНА ПОСЛЕ СЛУЖБЫ В ПОДИНЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

© К. т. н. В. А. Каменских, д. т. н. И. Д. Кашеев, А. А. Гуляев
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

На основе технологических исследований разработаны оптимальные составы карбидкремневого бетона для различных условий службы, в состав которых входят ультрадисперсные частицы микрокремнезема, вяжущее и электроплавный корунд. Разработанные бетоны не разупрочняются при нагревании и обладают высокими эксплуатационными характеристиками: предел прочности при сжатии после термообработки при 400 °С 40–80 МПа, при 1300 °С 50–85 МПа; термостойкость (1300 °С – вода) более 45 теплосмен; отсутствие объемных и линейных изменений при нагревании.

Для изготовления подины использовали различные марки отечественного карбида кремния разной зернистости, высокоглиноземистый цемент производства Подольского цементного завода. Подину заливали с помощью глубинного вибратора с последующей выдержкой в течение 3 сут для набора прочности, сушили и термообработывали при 1200 °С. Результаты исследования свойств образцов-спутников после термообработки показали: после сушки образцы имели предел прочности при сжатии 45–50 МПа, открытую пористость 17–21 %. Во всем интервале температур образцы не разупрочняются и не имеют усадки, предел прочности при сжатии после термообработки при 1200 °С составил 75 МПа.

После эксплуатации в течение 5 мес печь была остановлена. Визуальный осмотр подины показал, что поверхность бетонной подины ровная, оплавление или

износ отсутствуют. В процессе службы при 1200 °С карбидкремневый бетон расширяется на 5,5–6,5 мм на 1 м. Практика эксплуатации подины показала, что карбид кремния устойчив (не окисляется) на воздухе до 1250 °С. Интенсивная продувка бетона воздухом снижает температуру его службы; происходит окисление тонких фракций карбида кремния до оксида кремния.

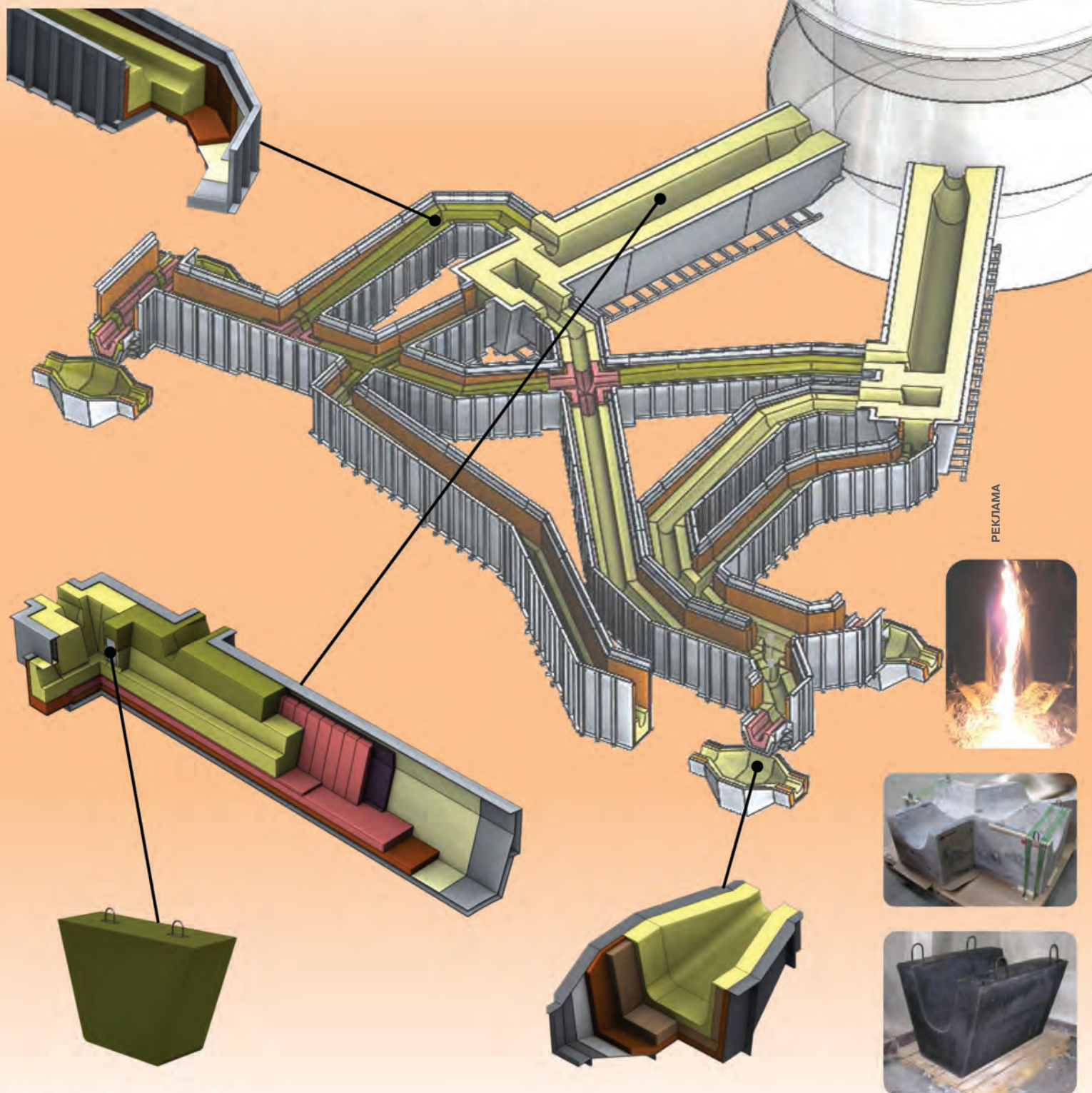
Результаты химического анализа бетона до и после службы показали: убыль SiC в бетоне после службы составила примерно 30 %; увеличение количества SiO₂ в бетонной футеровке после службы составило 24 %, что свидетельствует об окислении части SiC. Результаты рентгенофазового анализа бетона после службы показали образование примерно 8 % кристобалита. Следовательно, приблизительно 16 % SiO₂ находятся в виде кварцевого стекла, количество которого зависит в основном от содержания тонких фракций (350–50 мкм) карбида кремния. Переход SiC в SiO₂ сопровождается увеличением объема из-за разности плотностей, поскольку плотность карбида кремния 3,1 г/см³, кварцевого стекла 2,2 г/см³, кристобалита 2,34 г/см³. Окисление 30 % карбида кремния сопровождается линейным расширением примерно на 12 %.

В настоящее время бетон успешно эксплуатируется в подине в течение трех лет. Для защиты бетона от окисления разработано защитное покрытие, которое позволяет значительно повысить температуру и срок службы бетона.



кералит

**Эффективные технологические
решения для футеровки систем
желобов доменных печей**



ООО «КЕРАЛИТ»

г. Москва, ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1



+ 7 (495) 789-65-32



**technic@keralit.com
engineering@keralit.com**

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЫХ КОРУНДОВЫХ МИКРОСФЕР В КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ© Докт.-инж. **М. Н. Кудряш, Д. А. Тарасов, А. А. Тарасов**
ООО «Кит-Строй СПб», Санкт-Петербург, Россия

Представлены характеристики полых корундовых микросфер (ПКМ), оценка технологичности изготовления конечных изделий с их использованием в качестве наполнителя и порообразователя, а также результаты

измерения прочности при сжатии образцов, их теплопроводности и остаточные изменения размеров после обжига. Описаны основные и перспективные области применения ПКМ в промышленности.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОПЫТ СОТРУДНИЧЕСТВА ГРУППЫ МАГНЕЗИТ И ГУП «ЛПЗ»© **П. В. Плюхин¹, А. М. Архипов¹, М. А. Чашкин¹, В. Г. Новиков², В. В. Ишутин²**¹ ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия² ГУП «ЛПЗ», г. Ярцево Смоленской обл., Россия

С развитием технологии металлургического производства изменяются требования к используемым огнеупорным материалам, включая требование оптимизации отношения цена/качество, естественно, при достойной стойкости футеровки. Получение положительных служебных характеристик и развитие дальнейшего потенциала, направленного на увеличение стойкости футеровки, напрямую зависят от тесного сотрудничества с потребителем: Группы Магнезит и ГУП «ЛПЗ» (г. Ярцево).

Литейно-прокатный завод начал свое сотрудничество с Группой Магнезит с 2013 г. как с основным поставщиком огнеупорной продукции. Из широчайшего ряда поставщиков огнеупорной продукции работники ГУП «ЛПЗ» отдали свое предпочтение огнеупорным материалам, изготовленным на Саткинской производственной площадке. Основные факторы этого предпочтения — высокая стойкость футеровки, а также видимые перспективы ее роста.

Специалистами Группы Магнезит разработаны новые дизайн-проекты оптимальных вариантов футеровки как для дуговой сталеплавильной печи (ДСП), так и для сталеразливочных ковшей (СК); осуществлялись шеф-монтажные функции при выполнении футеровки. Совместный анализ состояния футеровки и режимов ведения плавки позволил внести коррективы и в проекты, и в технологию ухода за футеровкой ДСП и СК. Цель сотрудничества — совершенствование тех-

нологии применения огнеупорных материалов, снижение затрат на футеровку и увеличение межремонтной стойкости агрегатов. В результате совместных работ в 2014 г. были достигнуты следующие результаты (в сравнении с 2012 г. до начала сотрудничества):

- средняя стойкость футеровки ДСП увеличилась с 722 до 2070 плавов (187 %), рекордный показатель 2318 плавов;

- продолжительность кампании печи повысилась с 40 до 109 сут;

- средний тоннаж выпущенного металла за кампанию печи увеличился на 200 %;

- расход ремонтных материалов на кампанию печи снизился в 5 раз;

- стойкость свода из штучных изделий составляла порядка 350 плавов, максимально достигнутая стойкость монолитного свода производства Группы Магнезит 1753 плавки;

- остаточная толщина огнеупорных изделий в футеровке стен сталеразливочных ковшей позволила выполнять ремонт шлакового пояса;

- стойкость сталеразливочных ковшей возросла с 56 до 102 плавов (82 %) с одним ремонтом шлакового пояса.

Накопленный опыт сотрудничества и постоянство качества продукции Группы Магнезит позволяют поддерживать высокие показатели стойкости футеровки и оптимизировать затраты на огнеупорные материалы.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ШОТКРЕТ-ТЕХНОЛОГИЯ В СОВРЕМЕННОЙ МЕТАЛЛУРГИИ© **Д. А. Поваляев, М. Е. Федькин**

Компания «Севен Рефракториз», Санкт-Петербург, Россия

Впервые технологию шоткретирования применили в начале XX века в США. Но более широкое ее использование началось с конца 60-х годов прошлого века в строительстве для восстановления и защиты стальных сооружений и конструкций. С приходом в металлургию технология шоткретирования получила наибольшее признание у доменщиков. Доменные производства

Европы, а затем и России оценили преимущество быстрого монтажа футеровки с помощью этой технологии. Компания «Seven Refractories» с самого начала своей деятельности взяла за основу эту технологию, как одно из приоритетных направлений развития. В настоящее время в активе компании ряд реализованных проектов по шоткрет-футеровке доменных печей

в России и Украине. Впервые в России выполнена футеровка фурменной зоны с использованием шоткрет-бетонов.

Все применяемые материалы разработаны для условий эксплуатации доменных печей, имеют высокую абразивоустойчивость и стойкость к воздействию СО. Футеровка доменных печей по проектам компании «Seven Refractories» имеют зональную концепцию для обеспечения оптимальных свойств по высоте доменной печи и создания защитного гарнисажного слоя на поверхности. При монтаже используется система нанесения бетонов «картами» с прокладкой вертикальных и горизонтальных компенсационных швов, которые придают футеровке эластичность при разогреве. В зазорах между вновь монтируемыми холодильными плитами используют готовые к применению пластичные материалы на химической связке, которые обеспечивают эластичность системы охлаждения во время пуска и разогрева печи. Набирая прочностные свойства при рабочих температурах, пластичные материалы запечатывают зазоры, обеспечивая газоплотность и эффективность работы системы охлаждения как единого целого.

При необходимости восстановления футеровки в кратчайшие сроки без доступа людей в газоопасную среду доменной печи может быть выполнено роботизированное шоткретирование. При этом доменная печь выдвигается до отметки 1,0–1,5 м ниже предпола-

гаемого уровня начала футеровки и через монтажный люк засыпного аппарата во внутреннее пространство печи опускается манипулятор. Футеровочный материал наносится путем перемещения манипулятора с соплом вокруг оси доменной печи (принцип часовой стрелки), а также по высоте печи. При этом существует возможность секторного нанесения материала в зоны наибольшего износа.

Помимо уже традиционного, быстрого и надежного способа футерования шахт доменных печей, шоткретирование, по нашему мнению, как технология монтажа монолитной футеровки имеет широчайший спектр областей применения в металлургической промышленности. Шоткрет-технология обладает большим потенциалом для развития и полностью себя еще не раскрыла. Так, в октябре 2014 г. компания «Север Рефракториз» впервые применила шоткретирование для восстановления рабочего слоя футеровки стен нагревательной печи на НЛМК. Благодаря этой технологии удалось сократить время на нанесение рабочего слоя (~40 т материала) более чем в 2 раза по сравнению с более распространенным способом торкретирования. Помимо этого компания разрабатывает новые материалы для футеровки различных тепловых агрегатов. Очевидно, уже через 2–3 года могут появиться новые инновационные проекты с использованием шоткрет-технологии.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ КЛАДКИ ПЕЧЕЙ ОБЖИГА АНОДОВ

© Д. т. н. А. В. Прошкин¹, к. т. н. А. В. Сакулин², к. т. н. В. В. Скурихин², О. С. Кузнецова²

¹ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

² ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

На Саяногорском алюминиевом заводе производятся обожженные аноды, использование которых улучшает не только технико-экономические, но и экологические параметры производства первичного алюминия. В свою очередь, физико-химические, термомеханические и теплофизические свойства изделий, используемых для кладки печей обжига анодов, влияют не только на срок службы печей, но и на теплофизические параметры обжига анодов, что в конечном счете определяет их удельный расход на 1 т первичного алюминия.

Анализ факторов, воздействующих на футеровку печей открытого типа, применяемых для обжига анодов, привел к необходимости выполнения определенных требований к изделиям марки BorABF, которые разработал и предложил Боровичский комбинат огнеупоров ОК «РУСАЛ». Главные из них: низкая открытая пористость (не выше 15 %), высокая прочность на холоду (не менее 50 МПа) и при высокой температуре (температура начала размягчения не ниже 1450 °С), повышенные объемопостоянство при температуре службы (остаточные изменения линейных размеров при 1400 °С не более 0,4 %) и термостойкость (не менее 4 теплосмен 1300 °С – вода). Тестирование из-

делий в исследовательском центре ОАО БКО показало высокую устойчивость к воздействию восстановительной среды, щелочей и криолита. Примечательно, что после испытаний на щелоче- и криолитоустойчивость на границе зоны реакции и переходной зоны обнаружено присутствие слоя стеклообразного альбита подобно тому, что наблюдается в барьерных изделиях BorAluBar. Изделия имеют плотную однородную структуру с преобладающим размером пор менее 20 мкм (средний размер пор 11–15 мкм). Причем после взаимодействия со щелочными реагентами размер пор уменьшается, снижая газопроницаемость изделий.

В феврале 2014 г. опытная партия изделий марки BorABF в количестве 120 т изготовлена в условиях действующего производства ОАО БКО и поставлена для испытаний в ОАО «РУСАЛ Саяногорск». Изделия полностью соответствуют требованиям, согласованным с ООО «РУСАЛ ИТЦ» техническим соглашением. В конце марта – начале апреля 2014 г. изделиями из опытной партии зафутерованы 8 простенков в печах № 2 и 3. Сочетание плотной структуры и оптимального распределения компонентов обеспечивает изделиям повышенный срок службы. Расчетный срок службы

на 15–25 % превысит срок службы применяемых в настоящее время изделий. Совместно с ООО «РУСАЛ ИТЦ»

осуществляется мониторинг службы изделий с подведением итогов промежуточных этапов эксплуатации.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ФУТЕРОВКА И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА

© К. т. н. Н. С. Съёмщиков, А. С. Зуев
ООО «ВПО Сталь», Москва, Россия

Кислородный конвертер является одним из основных тепловых агрегатов для выплавки стали в металлургической промышленности. Современная футеровка конвертера должна обеспечивать высокую стойкость при минимальных удельных затратах на уход за футеровкой для получения максимальной производительности агрегата.

Компания «ВПО Сталь» занимается разработкой оптимальных схем кладки, ведет подбор качества огнеупоров в зависимости от конкретных условий эксплуатации и типичного характера износа у завода-потребителя. Индивидуально разрабатываются режимы ухода в течение кампании конвертера с учетом требований металлургических предприятий. Компания поставляет полный спектр материалов для ухода за футеровкой конвертера. В настоящее время футеровки успешно прошли испытания на российских металлургических комбинатах и приняты к серийным поставкам.

По результатам совместных исследовательских работ с потребителем снижена скорость износа футеровки на 30 % от действующего на металлургическом пред-

приятии норматива. Такой результат достигнут за счет комплексного подхода по следующим направлениям:

- применения высококачественных материалов при изготовлении футеровки;
- обеспечения шеф-монтажа при выполнении футеровочных работ;
- непрерывного мониторинга состояния футеровки конвертера на протяжении всей кампании и представления своих рекомендаций по эксплуатации и уходу за футеровкой;
- оптимизации шлакового режима конвертерной плавки за счет подбора шлакообразующих флюсов и технологии их применения;
- применения брикета для подварки, разработанного для условий работы металлургического предприятия;
- применения специальных масс для горячего ремонта зон повышенного износа.

Комплекс мероприятий позволил потребителю получить экономический эффект более 2 млн руб. за 1 кампанию конвертера.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

КОНЦЕПЦИЯ УХОДА ЗА ФУТЕРОВКОЙ КОНВЕРТЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© Р. Фехнер
Компания «WEERULIN GmbH», г. Мюльхайм-на-Рейне, Германия

Приведен обзор разработанной концепции ухода за футеровкой кислородных конвертеров с применением неформованных огнеупорных материалов. Концепция положительно апробирована на большом количестве конвертеров. Концепция ухода с применением неформованных огнеупорных материалов развивалась как составная часть интегрированной системы, направленной на достижение планируемой стойкости футеровки конвертера с учетом полных затрат на огнеупорные материалы (Break Even Point — футеровка + неформованные огнеупорные материалы).

В докладе представлены неформованные огнеупорные материалы, используемые для ремонта и восста-

новления быстроизнашиваемых зон футеровки конвертера: сегментов и горловины, летки и околоречного пространства, зоны завалки, зоны цапфы. Приведена информация о применяемых неформованных огнеупорных материалах, оборудовании и технологии для выполнения работ в течение кампании конвертера.

Своевременная и оперативная координация всех мероприятий ухода за футеровкой конвертера между персоналом конвертерного цеха и компанией — это предпосылка для успешного применения концепции. Обобщена информация о дальнейшем развитии неформованных огнеупорных материалов и оборудования для ухода за футеровкой конвертера.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ ГРУППЫ МАГНЕЗИТ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ ШАХТНЫХ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПЕЧЕЙ

© И. В. Харин, М. Ю. Турчин
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Для обеспечения собственных нужд в извести металлургические предприятия возводят на своей террито-

рии новые высокотехнологичные печи по обжигу известняков. Современные условия диктуют экономное

расходование энергоресурсов, поэтому печи строят по принципу максимального использования тепла продуктов сгорания. Особенно эффективно этот принцип реализуется в двухшахтных регенеративных печах. Данная конструкция печи разработана австрийской фирмой MAERZ. Особенностью таких печей является то, что обжигаемый материал поочередно подогревается отходящими газами от двух шахт, что предполагает сложное устройство футеровки отдельных узлов и печи в целом. В связи с этим для изготовления футеровки требуется множество типоразмеров изделий, причем сложной формы, что приводит к значительному увеличению стоимости футеровки. До недавнего времени проектированием и строительством печей такого типа занимались только европейские фирмы, но в 2013 г. Группа Магнезит получила предложение на создание проекта и строительство двухшахтной печи в Первоуральске.

Специалистами управления инжиниринга Группы Магнезит разработан проект, в котором узлы футеровки из штучных изделий заменили на бетонные блочные изделия. Для более полного понимания принципиаль-

ного устройства узлов футеровки печи проектный отдел разработал 3D-модель, в основу которой положены новые технологические решения. Одним из примеров этого решения служат бетонные блоки, по форме напоминающие утюг, которые выполняют роль пятовых изделий в конструкции арок. Блочная схема футеровки применяется также в конструкции свода кольцевого канала печи. Это решение позволило сократить сроки его монтажа в несколько раз и составило на практике всего 5 ч.

Все блочные изделия, используемые в футеровке, были изготовлены в НПК «Магнезит» (г. Сатка), входящем в состав Группы Магнезит и специализирующемся на производстве огнеупорных бетонов, а также формованных, вибролитых изделий. Все строительно-монтажные работы выполнены предприятием «Магнезит Монтаж Сервис», также входящим в структуру Группы Магнезит.

Осмотр футеровки печи после одного года непрерывной эксплуатации не выявил замечаний у заказчика и подтвердил правильность принятого комплекса решений и высокое качество работ.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ОПЫТ ПЕРЕПЛАВА ЛЕГИРОВАННОГО СКРАПА Б26 В ДСП-100 ОАО ЧМК

© Г. В. Целых, А. Н. Макаревич

ОАО «Челябинский металлургический комбинат», г. Челябинск, Россия

В ЭСПЦ-6 Челябинского металлургического комбината выплавляют нержавеющие марки стали 08X18H10T, 12X18H10T, 20X23H18GP, 20X13, 30X13, 40X13, 08X17T, 09X16H4B, S30400 в количестве 50–70 тыс. т в год. Крайне актуальным является обеспечение качественным ломом, в основном Б26, необходимого химического состава. Основные проблемы возникают с содержанием фосфора, молибдена, меди.

В 2013 г. ООО «Мечел-Материалы» в рамках программы по утилизации отходов производства начало разработку старых шлакоотвалов ЧМК. Химический анализ извлекаемого скрапа значительно различался, поскольку в отвалах присутствует скрап как с обычного нержавеющего сортамента, так и сплавы с содержанием хрома, никеля до 35 %, а также молибдена, кобальта, вольфрама и меди до 5 %. При применении такого скрапа в шихтовке плавов ДСП № 19 ЭСПЦ-6 возникали значительные отклонения химического состава от расчетного. В результате проведенного анализа получаемой себестоимости нержавеющей стали было принято решение о переплаве скрапа в малотоннажных ДСП. Опыт показал положительные результаты по химическому составу, но стоимость переплава в малотоннажной ДСП увеличивала стоимость конечной шихтовой заготовки на 40–50 %.

В январе 2014 г. специалистами ЧМК было принято решение об опробовании переплава скрапа (Б26 и др.) в 100-т ДСП № 8 ЭСПЦ-2. В связи с большим разбросом извлекаемых из отвалов марок скрапа от Б8 до Б28 по

ГОСТ 2787–74 «Металлы черные вторичные» в ООО «Мечел-Материалы» начали проводить составление шихты легированного скрапа для плавки в ЧМК с обеспечением нормируемого химического состава в конечной шихтовой заготовке. Шихта плавов состояла из 110 т скрапа (условно названного «скрап Б26») и 5–10 т легированной стружки, получаемой от обточки готовой продукции. Проведение четырех опытных плавов показало возможность переплава скрапа Б26 в 100-т ДСП. Полученная себестоимость была в 2,5–3,0 раза меньше, чем при переплаве в малотоннажных ДСП.

При проведении кампаний выявился значительный износ футеровки ДСП в районе шлакового пояса, достигавший 70 мм за плавку; при этом отмечалось подкипание шлака в зоне футеровки. Для повышения основности шлака и снижения его воздействия на футеровку ДСП по ходу плавки было решено добавлять известь и обожженный доломит производства ООО «Мечел-Материалы» (MgO 36 %) порциями по 300 кг, не допуская разжижения шлака и подкипания у футеровки. Шлак удаляли из рабочего пространства печи самотеком не полностью, после расплавления основной массы скрапа производилось скачивание шлака с помощью мульдозерной машины. На АКП проводили присадку раскислителей ферросилиция, алюминиевой крупки на шлак для восстановления хрома из шлака.

Таким образом:

- в ЧМК отработана технология переплава легированного скрапа (Б26 и др.) в ДСП-100;

- переход на переплав легированного скрапа из подготовленной шихты обеспечил утилизацию всего извлекаемого скрапа Б8–Б28, в том числе некондиционного или не подходящего под номенклатуру химического состава по ГОСТ 2787–74 «Металлы черные вторичные»;

- в процессе опытных плавов и серийного производства решены вопросы уменьшения содержания

фосфора в шихтовой заготовке, снижения износа футеровки ДСП при переплаве, восстановления хрома в сталеразливочном ковше на АКП;

- технология позволила обеспечить металло-шихтой со стабильным химическим составом выплавку нержавеющей сортамента в ДСП № 19 ЭСПЦ-6 и уменьшить себестоимость переплава в 2,5–3,0 раза относительно переплава в малотоннажных ДСП.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ШЛАКОВЫЙ РЕЖИМ АГРЕГАТОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ И СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ

© Д. т. н. О. Ю. Шешуков¹, к. т. н. А. А. Метёлкин², д. т. н. И. Д. Кашеев³,
к. т. н. И. В. Некрасов¹, к. т. н. М. А. Михеенков¹, Д. К. Егизарьян¹,
к. г.-м. н. Л. А. Овчинникова¹, д. т. н. В. С. Цепелев²

¹ Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

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

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

Для решения задачи повышения стойкости футеровки агрегатов ковшевой обработки стали необходим комплексный подход, направленный на повышение качества огнеупоров, улучшение дизайна футеровки, а также на оптимизацию состава ковшевого шлака, который, с одной стороны, подвергает огнеупоры химическому износу, а с другой — способен при определенных составах формировать защитный шлаковый гарнисаж. Подобраны огнеупоры для наиболее изнашиваемой зоны футеровки вакуум-камер в условиях ЕВРАЗ НТМК. Отмечено, что, только выравнивая скорость износа огнеупоров по периметру футеровки с помощью ее дифференцированной конструкции, можно ожидать эффекта от оптимизации состава шлака. В

противном случае будет оказано влияние только на стойкость наименее напряженных зон. Подобран рациональный состав шлака с повышенным содержанием MgO и Al₂O₃, который способствует осаждению на шпинельных огнеупорах защитного шлакового гарнисажа из MgO · Al₂O₃.

* * *

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



НПК «РОСМЕТАЛЛКОМПЛЕКТ»

FLEXIBLE ELASTIC REFRACTORY MATERIAL
WITH PROGRAMMABLE PROPERTIES

(FERM-P) ПЛАСТИЧНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ С ПРОГРАММИРУЕМЫМИ
СВОЙСТВАМИ «ПЛАСТОГНЕУПОР-ПС»

MEMBER OF INTERNATIONAL CHROMIUM

DEVELOPMENT ASSOCIATION  icda

ЧЛЕН МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ
РАЗВИТИЯ ХРОМОВОЙ

ИНДУСТРИИ www.icdacr.com

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО
УМЕНЬШЕНИЮ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ

Исследование, разработка и производство
специальных огнеупорных материалов для
герметизации высокотемпературных
соединений, увеличения долговечности и
повышения производительности агрегатов
в металлургической и цементной
промышленности.

Производство стартовых смесей
«START-RMK» на основе южноафриканского
хромитового песка.

Постоянный запас сырья на складе
в Санкт-Петербурге.

Подбор и поставка в любую точку России
высококачественного литейного хромитового
песка производства ЮАР и США.

Подбор и поставка теплоизоляционных
смесей FERM-GR.



ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“РОСМЕТАЛЛКОМПЛЕКТ”

191023, Россия, Санкт-Петербург, ул. Гороховая, 26/40,
тел.: (812) 310-07-62, 310-27-87, факс: (812) 310-67-91

www.rosmetallkomplekt.ru

К. Т. Н. В. А. Ровнушкин¹, К. Т. Н. Л. М. Аксельрод² (✉), Л. А. Смирнов¹,
К. Т. Н. С. А. Спирин¹, К. Т. Н. Т. В. Ярушина², И. Г. Марясев²,
К. Т. Н. Э. В. Вислогузова³, С. Ю. Фефелов²

¹ ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия

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

³ ОАО ЕВРАЗ НТМК, г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.32.017: 620.178.16

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ОГНЕУПОРОВ RH-ВАКУУМАТОРА ИЗВЕСТКОВОСИЛИКАТНЫМИ ШЛАКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ

Приведены результаты лабораторного исследования взаимодействия промышленного самораспадающегося шлака после обработки стали в агрегате ковш-печь ОАО НТМК и синтетического шлака системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с пятью видами периклазошпинелидных огнеупоров производства предприятий Группы Магнезит в России и Словакии («Slovmag»), а также двух китайских производителей. Проведено сравнение шлакоустойчивости огнеупоров, исследован их минерально-фазовый состав до и после испытания.

Ключевые слова: периклазохромитовый огнеупор, RH-вакууматор, коррозия, футеровка, шлакоустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Износ периклазохромитовых огнеупоров, применяемых для патрубков RH-вакууматора, магнийсодержащими известково-глиноземистыми или известковосиликатными шлаками происходит в первую очередь в результате их проникновения в поры футеровки, взаимодействия с минеральными фазами огнеупора с образованием жидких алюминатов кальция или твердых соединений типа шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, силикатов, в том числе двухкальциевого $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [1–5]. В зависимости от состава и количества образовавшихся фаз происходит либо потеря высокотемпературной прочности и термостойкости огнеупора, либо при охлаждении до низких температур изменение кристаллической структуры двухкальциевого силиката (модификационный β - γ -переход) с увеличением объема фазы, что обуславливает образование глубоких трещин, сколов футеровки и макроэрозию огнеупоров. Последний механизм разрушения футеровки во многом определяет стойкость огнеупоров при вакуумировании металла транспортного назначения с содержанием алюминия менее 0,004 % с использованием высокоизвестковых фторсодержащих шлаков с ограниченным содержанием

алюминия и низким содержанием оксидов железа. Анализ ряда факторов показывает, что поверхностная эрозия огнеупоров шлаком и металлом может значительно влиять на формирование в стали оксидных неметаллических включений, содержащих $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, даже при использовании шлаков с низким содержанием Al_2O_3 . Одним из возможных механизмов является попадание частиц хромшпинелидной фазы огнеупора в металл с последующим интенсивно протекающим восстановлением оксидов железа и хрома углеродом металла в условиях вакуумирования.

В настоящей работе ставилась цель уточнить механизм коррозии периклазохромитовых огнеупоров известковосиликатными шлаками и сравнить шлакоустойчивость огнеупоров разных производителей.

ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования проводили статическим тигельным методом. Использовали самораспадающийся промышленный шлак, отобранный после внепечной обработки стали в агрегате ковш-печь (АКП). Шлаки формируются на основе извести, плавикового шпата, небольшого количества конвертерного шлака, продуктов осадочного и диффузионного раскисления и содержат, мас. %: CaO 48–56, MgO 7,0–10,0, SiO_2 16–22, Al_2O_3 10–16, MnO 0,2–0,4, FeO 0,5–1,0, CaF 5–10. Концентрация MgO близка к



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

Таблица 1. Химический состав и свойства исследованных огнеупоров А–Д

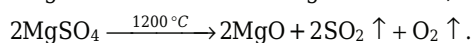
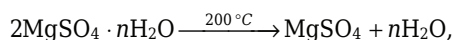
Показатели	А*1	Б	В	Г	Д
Массовая доля в огнеупоре, %:					
MgO	60,3	58,3	60,5	62,2	59,7
Al ₂ O ₃	6,43	6,50	5,06	4,37	5,23
SiO ₂	0,88	0,85	1,00	1,11	0,97
CaO	0,70	0,74	0,72	0,92	0,98
Fe ₂ O ₃	11,3	11,4	9,32	7,97	11,18
Cr ₂ O ₃	20,2	22,0	21,2	21,1	20,8
m _{прк}	0,12	0,19	1,18	2,32	1,14
Пропитка MgSO ₄	Присутствует	Отсутствует		Присутствует	
Предел прочности при сжатии, МПа	144,0	122,0	99,3	151,6	91,5
Открытая пористость, %	9,8	10,9	9,7	9,1	12,7
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,42	3,43	3,38	3,35	3,30
Температура начала размягчения под нагрузкой, °С	> 1700	> 1700	> 1700	> 1700	> 1700
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С:					
20	20,0	8,5	19,6	22,0	20,3
600	13,7	9,1	12,1	11,0	11,4
900	18,4	16,7	17,2	16,0	17,1
1200	22,9	23,5	20,1	13,1	16,4
1400	8,1	10,3	7,9	5,6	7,7
Газопроницаемость, мкм ²	0,029	0,252	0,181	0,046	0,035
Относительное удлинение в интервале 20–1500 °С, %*2	1,714	1,624	1,704	1,793	1,820
*1 Содержит бадделейт.					
*2 В направлении, перпендикулярном оси прессования.					

пределу растворимости. Для сопоставительных исследований использовали нераспадающийся синтетический шлак системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ эвтектического состава, мас. %: CaO 38, SiO₂ 42, Al₂O₃ 20. Вследствие высокой растворимости в нем MgO количество поглощенного MgO при 1600–1650 °С может составлять до 70–80 % массы шлака. Оба шлака имеют сравнительно низкую вязкость (0,1–0,2 Па·с) при температурах внепечной обработки стали.

Химический состав и физико-механические свойства исследованных огнеупоров производства Группы Магнезит на предприятиях в России (А, Б), Словакии (В) и двух китайских производителей (Г, Д) приведены в табл. 1. Исследуемые огнеупоры представляют собой хромсодержащие изделия, изготовленные на основе плавящихся материалов с непосредственной связью высокотемпературных фаз («прямосвязанные») и обожженные при высокой температуре.

Все операции по резке образцов и изготовлению тиглей для проведения опытов проводили сухим способом без использования воды для охлаждения. Диаметр и высота тигля составляли 58–60 мм, диаметр внутренней полости 26,5 мм, глубина 40 мм. Для оценки влияния

повторного нагрева на свойства огнеупоров образцы (тигли) А, В и Д были подвергнуты дополнительному обжигу при 1680 °С, который привел к увеличению их объема и снижению кажущейся плотности: незначительно (на +0,18 % и –0,18 %) у тигля А, более заметно (+0,82 % и –2,38 %) у тигля В, (+0,83 % и –3,86 %) у тигля Д. По-видимому, разложение MgSO₄·nH₂O по нижеприведенным реакциям приводит к разрыхлению структуры огнеупора и, возможно, к увеличению доли открытых пор:



Опыты проводили в печи Таммана с угольным нагревателем. Тигель с загруженным в него шлаком устанавливали на корундовую или графитовую подставку и помещали в нагретую печь. Затем по мере расплавления в тигель порционно добавляли шлак до заданной массы. При 1550–1650 °С проводили выдержку в течение 10–30 мин, в процессе которой отбирали пробы шлака. После охлаждения до 1050–1150 °С тигель извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Затем изготавливали образцы для исследования методами оптической

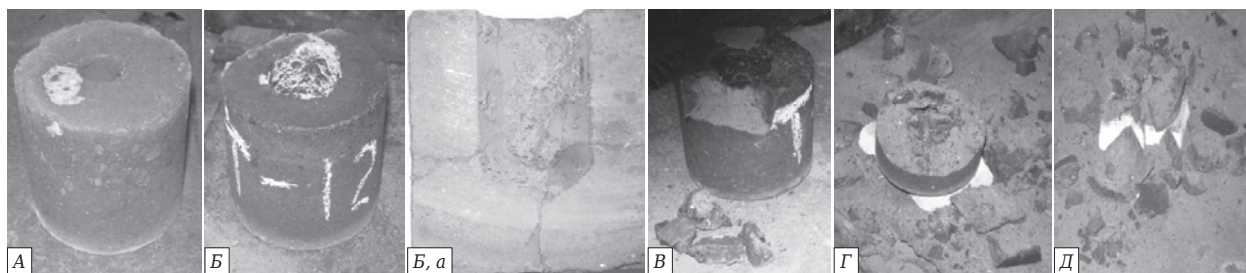


Рис. 1. Тигли после испытаний при 1550 °С, расходе промышленного шлака ~ 42 г и выдержке 20 мин; Б, а — гарнисаж на стенках тигля

и электронной микроскопии. Было изучено поведение огнеупоров в 36 опытах и проведено 18 материаловедческих исследований.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОГНЕУПОРОВ СО ШЛАКОМ АКП

В первой группе опытов была проведена оценка максимальной массы шлака, которую можно проплавить в тигле до прекращения пропитки. Оценка вместимости тиглей по шлаку, исходя из их открытой пористости (~ 20 %), объема огнеупорной части тигля и внутренней полости, показала, что она составляла примерно 145 г (плотность шлака АКП при 1600 °С около 2,7 г/см³). Из-за низкой плотности порошка шлака продолжительность проплавления составила значительную часть длительности опыта, причем формирование шлака различалось в зависимости от вида огнеупора. Наиболее быстро он впитывался в тиглях Г и Д, наиболее медленно — в тигле В. В конце опыта удалось отобрать пробы шлака намораживанием только у тиглей Б и В, а у остальных тиглей получить только соскребы с внутренней поверхности. Переход MgO и Cr₂O₃ в жидкую часть шлака был незначительным, мас. %: ΔMgO 0,5–5,0 %, ΔCr₂O₃ 0–1,5 %. Состав соскребов, мас. %: MgO 31,9–43,1, CaO 26,2–34,8, Cr₂O₃ 5,51–12,74. Количество шлака, ушедшего на проплавку в ходе опыта, приведено ниже:

Тигель.....	А	Б	В
Масса шлака, г.....	161,0	131,8	118,0
Отношение массы шлака к массе тигля (удельный расход)	0,318	0,259	0,236
Тигель.....	Г	Д	
Масса шлака, г.....	164,8	238,3	
Отношение массы шлака к массе тигля (удельный расход)	0,326*	0,509	

* Пробы шлака не хватило для полной загрузки тигля.

Оценить остаточное количество шлаковой фазы в тиглях не удалось, так как они начали

разрушаться еще в горячем состоянии. После окончания опытов обнаружилось протекание фильтрата шлака через тигель в холодную зону печи (у тигля А — небольшое, у тиглей Г и Д — значительное).

Во второй группе опытов количество расплавляемого шлака АКП снизили до 42–43 г (удельный расход 0,084–0,092), продолжительность выдержки до 20 мин. При выдержке при 1550 °С тигли А и Б остались целыми с образованием небольших трещин и пригодными для изготовления шлифов для материаловедческих исследований. Форма тигля В после охлаждения сохранилась с образованием трещин, при разрезании тигель разрушился на куски. Тигли Г и Д, как и в первой серии опытов, тоже разрушились (рис. 1). В тиглях А и Б обнаружено образование гарнисажа, в конце опыта осталось небольшое количество шлака (< 2 г порошка) следующего состава, мас. %: CaO 54,8–56,3, MgO 11,5–13,1 (прирост ΔMgO 4,1–6,0 %), Cr₂O₃ 0,53–1,66. При проведении опыта с тиглем А со ступенчатой выдержкой 1550 (~7 мин), а затем с нагревом до 1650 °С также обнаружен гарнисаж, аналогичный образовавшемуся в тигле Б (см. рис. 1). При начальной температуре опыта 1600 °С гарнисаж в тигле А не формируется; внутренняя поверхность тигля глазурированная.

В третьей группе опытов исследовали шлакоустойчивость тиглей Б, Г и Д, изготовленных из образцов без и после дополнительного обжига при 1680 °С. Диаметр полости тигля 14,5 мм, масса шлака в одном опыте 6,5, в остальных 20 г, температура 1600 °С, продолжительность выдержки 10 мин. Тигли Б и Г без дополнительного обжига после опытов остались целыми, тигель Д покрылся трещинами. Тигель Б из образцов, подвергнутых повторному обжигу, после опытов остался целым, тигли Г и Д покрылись трещинами. Во всех опытах шлак впитался в огнеупор тигля. По данным рентгеновского анализа после опыта с огнеупорами, подвергнутыми дополнительному обжигу, у тиглей Г и Д зафиксировано образова-

Таблица 2. Минерально-фазовый состав тигля А после испытаний на шлакоустойчивость

Компонент	Содержание компонента, %, в зоне*			
	восстановления металлов (10,2)	наименее измененной (27,3)	пропитки ларнитом (61,8)	рабочей (0,7)
Периклаз	47–52	47–52	48–50	75–81
Хромшпинелид, в том числе вторичный	37–42	40–45	40–43	2–5
Форстерит	< 1	3–5	–	–
Монтichelлит	3–4	2–3	–	–
Мервинит	1–2	–	–	10–14
Ларнит	–	–	5–8	–
Алюминат кальция	–	–	2–3	–
Бадделеит, твердый раствор бадделеита с CaO	1–2	1–2	–	–
Цирконат кальция	–	–	< 1	≤ 1
Mg–Al–Fe-шпинель	–	–	–	4–7
Металл, пирит	4–5	< 1	–	–

* В скобках указана мощность зоны, % общей площади разреза тигля.

ние $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, которое не отмечалось у этих же тиглей без дополнительного обжига.

Методами оптической и электронной микроскопии изучали образцы тиглей, распиленных по вертикали (см. рис. 1, образец Б, а). У всех сохранившихся тиглей выделены 4 зоны по площади шлифа: зона восстановления металла на наружной поверхности тигля, наименее измененная зона, зона пропитки ларнитом, рабочая зона (при расходе шлака < 20 г не обнаруживается). Шлаковая корочка отсутствует, так как не впитавшийся в огнеупор шлак при охлаждении рассыпается. Минерально-фазовый состав тигля А по зонам приведен в табл. 2 (1600 °С, расход шлака 42,3 г), у остальных тиглей (за исключением бадделеита и цирконата кальция) состав по зонам аналогичен.

Образование зоны восстановления металлов на боковой и донной (при использовании графитовой подставки) поверхностях тигля обусловлено восстановительной атмосферой печи ($\text{CO} + \text{N}_2$). Продуктами восстановления

хромшпинелидов и разложения MgSO_4 являются железо, сульфид железа и в небольших количествах сульфид хрома (сульфиды Fe и Cr в тигле Б отсутствуют). Зона восстановления характеризуется достаточно интенсивным спеканием фаз, общая открытая пористость 2–3 %. Силикаты представлены в основном монтichelлитом. Изменение состава бадделеита (тигель А) не происходит, в остальном минеральный состав соответствует наименее измененной зоне. В наименее измененной зоне отмечено, что зерна плавленного периклазохромита повсеместно покрыты трещинами, повышена неоднородность зерен вторичного хромшпинелида: содержание Cr_2O_3 в центре зерна выше, чем на границах (на 3–4 %), а концентрация Al_2O_3 на периферии значительно превышает ее в центре зерна (на ~ 8 %).

В зоне пропитки (см. табл. 2), занимающей около 60 % объема тигля, меняется состав примесных частиц — полностью исчезает монтichelлит и заменяется ларнитом, которым насыщаются зерна периклазохромита и вторичного хромшпинелида. Образуются пленки алюмината кальция, расположенные наряду с пленками ларнита в тонкомолотой составляющей. На основе бадделеита и оксида кальция шлакового расплава образуется цирконат кальция. Отмечены поры-трещины, расположенные на внутренних боковых поверхностях тигля. Они извилистые, проходят по тонкомолотой составляющей, пронизывают всю зону пропитки ларнитом и затухают в районе контакта с наименее измененной зоной. Заполнение трещин ларнитом не наблюдается.

Рабочая зона очень небольшая (см. табл. 2, рис. 2) и характеризуется наряду с изменениями размера и состава периклазохромита об-

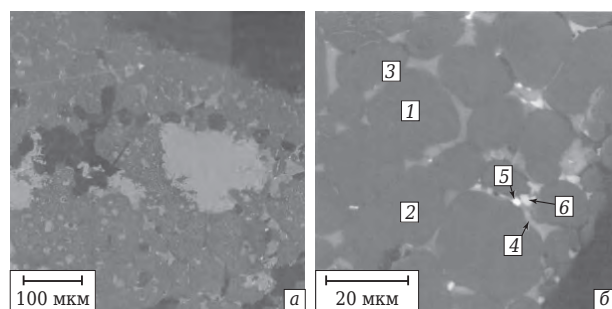


Рис. 2. Микроструктура рабочей зоны тигля А после испытаний со шлаком АКП при 1600 °С: 1, 2 — периклазохромит; 3 — мервинит; 4 — Mg–Al–Fe-шпинель; 5 — цирконат кальция с титаном; 6 — хромшпинелид; а — $\times 200$; б — $\times 1400$

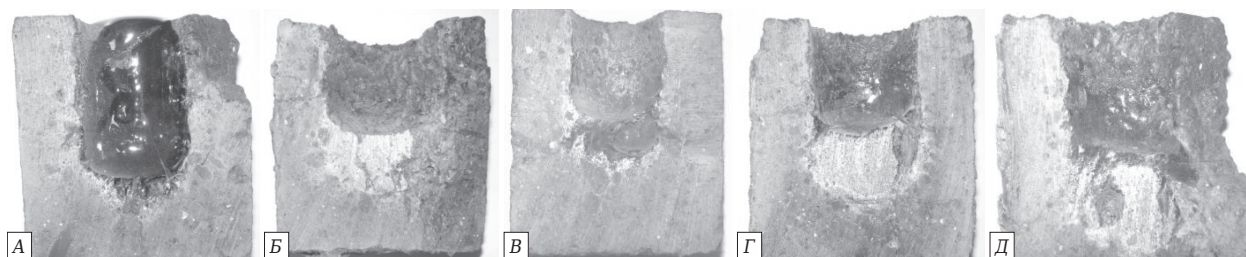


Рис. 3. Фотографии разрезов тиглей (А–Д) после выдержки в них синтетического шлака при 1600 °С в течение 30 мин

разованием мервинита, цирконата кальция и шпинелида переменного магнийалюможелезистого состава, приуроченного к составу пленок мервинита. Следует отметить, что содержание оксида хрома в силикатных фазах (монтичеллите, ларните и мервините) составляет 0,5–1,6 %, в цирконате кальция оно более высокое (2,6 %). В алюминате кальция хром не обнаружен.

В целом анализ тигля А показал достаточно заметное изменение общего состава огнеупора от края тигля к рабочей зоне и значительную миграцию диоксида циркония к краю тигля. Наиболее легкоплавкими составляющими шлака пропитывается весь огнеупор. Разложение фторидов кальция протекает не полностью и в зоне пропитки ларнитом концентрация фтора достигает 0,13 % (до 1,0–1,3 % в силикатах, алюминатах, если считать, что фтор связан с ними). Снижение температуры опытов до 1550 °С привело к образованию в процессе плавления шлака пористой шлаковой корочки (гарнисажа), не удаляющейся при повышении температуры до 1650 °С. Гарнисаж состоит из ларнита (в основном), магнезиоферрита переменного состава и двухкальциевого феррита.

Исследования качества керамических связей в зоне пропитки показали, что доля закрытых, мелких и изолированных пор в тонкомолотой составляющей (Т/М) в общей открытой пористости максимальна у тигля А. Качество керамических связей между периклазом и Т/М, хромшпинелидом и Т/М, а также тонкомолотых частиц друг с другом снижается в ряду: А, Б ≈ В, Д и Г. Дополнительный обжиг огнеупоров и протекающее при этом разложение MgSO_4 приводят к повышению пористости огнеупоров.

В целом исследование пропитки огнеупоров фторсодержащими основными известково-силикатными шлаками показывает, что шлаки микронеоднородны несмотря на низкую вязкость при 1500 °С, ассимилируются огнеупором с высокой скоростью, но количество формирующихся легкоплавких фаз, по-видимому, ниже, чем при применении известковоглиноземистых шлаков [4].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СИНТЕТИЧЕСКИМ ШЛАКОМ

Синтетический шлак интенсивно взаимодействует с огнеупорами уже в процессе его плавления при загрузке в тигель. Пропитка происходит по всему объему тигля, поверхность внутренней емкости тигля изъеденная, бугристая (рис. 3) за счет «вымывания» в шлак частиц периклазохромита и хромшпинелида (рис. 4, а, б). Оксид магния периклазохромита быстро растворяется в шлаке, а хромшпинелиды (вследствие низкой растворимости трехвалентного хрома в шлаках системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при молярной основности $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1$ и выше и кинетического режима растворения шпинелидов в оксидных расплавах [6]) сохраняют свою форму, а также за счет объединения частиц увеличиваются в размерах. Мелкие хромшпинелиды, перешедшие из тонкомолотой составляющей, также незначительно растворяются в шлаке. За счет увеличения концентрации MgO и перехода твердых частиц хромшпинелида в шлак его вязкость, особенно вблизи границы с огнеупором, возрастает и пропитка огнеупора шлаком прекращается.

Интенсивность взаимодействия огнеупоров с синтетическим шлаком различна. По данным рис. 3 и химического состава шлака и участков

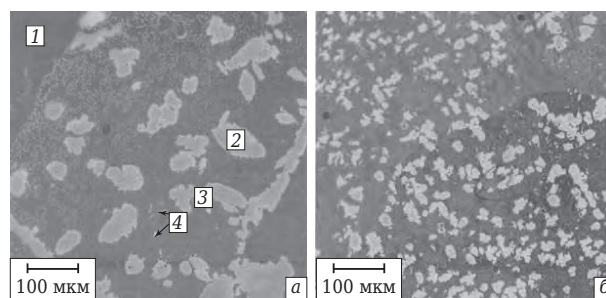


Рис. 4. Микроструктура границы синтетического шлака (а — шлаковая корочка) и рабочей зоны (б — контакт огнеупора со шлаком) тигля А после испытаний при 1600 °С: а — 1, 3 — стекло; 2, 4 — хромшпинелиды; б — светло-серое — стекло с выделениями монтичеллита; темно-серое (огнеупор) — периклазохромит, периклаз. $\times 175$

Таблица 3. Химический состав синтетических шлаков после испытаний на шлакоустойчивость (1600 °С, выдержка 30 мин, расход шлака 100–105 г)

Оксид	Массовая доля оксида, %, в тигле*				
	А	Б	В	Г	Д
CaO	29,17 / (33,7; 34,8)	18,71 / 26,9	28,57 / 32,4	21,0 / 32,8	27,76 / 30,6
MgO	3,00 / (1,9; 4,7)	16,32 / 12,1	7,42 / 7,52	15,70 / 8,32	9,10 / 8,26
SiO ₂	42,0 / –	27,1 / –	39,1 / –	30,1 / –	38,4 / –
Al ₂ O ₃	23,43 / –	19,57 / –	20,9 / –	21,3 / –	21,3 / –
Cr ₂ O ₃	1,66 / (0; 1,66)	15,06 / 12,10	2,35 / 2,87	9,61 / 2,02	2,02 / 3,35
Fe ₂ O ₃	0,7 / –	3,2 / –	1,6 / –	2,2 / –	1,4 / –

* В числителе — в шлаковой корочке (растровый электронный микроскоп); в знаменателе — в пробе шлака из тигля, полученной намораживанием в конце опыта (химический анализ); расход шлака для тигля В 45,8 г (малый тигель).

шлака (шлаковой корочки), примыкающих к огнеупору (табл. 3), наименьшее взаимодействие шлака с огнеупорами наблюдается у тигля А, затем у тигля В, далее возрастает у тиглей Г и Д, максимальное — у тигля Б. Судя по характеру растворения огнеупоров, определяющим в шлакоустойчивости периклазохромитовых огнеупоров при взаимодействии со шлаками с высокой растворимостью MgO является прочность границ между частицами периклазохромита и периклаза с хромшпинелидом. Выделение оксида магния при разложении сульфата магния приводит к увеличению прочности границ. Введение бадделеита в состав огнеупоров А также повышает их шлакоустойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тигельным методом изучено взаимодействие периклазохромитовых огнеупоров различных производителей с известковосиликатными шлаками с низкой и высокой растворимостью в них MgO. Образцы огнеупоров и шлаков после испытаний исследовали методами оптической и электронной микроскопии, а также химического анализа. Коррозия огнеупоров самораспадающимися основными известковосиликатными шлаками определяется, во-первых, макрокоррозией за счет образования трещин и послойного скалывания огнеупоров за счет $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода двухкальциевого силиката при значительном охлаждении футеровки патруб-

ка РН-вакууматора и, во-вторых, образованием в рабочей зоне фаз со сравнительно низкой температурой плавления, что приводит к поверхностной коррозии огнеупора в процессе эксплуатации. Количество жидких фаз при использовании основных известковосиликатных шлаков оценивается более низким по сравнению с известковоглиноземистыми шлаками (~ 30 % Al₂O₃). Стойкость огнеупоров с одинаковой общей пористостью повышается с увеличением доли микропор.

При взаимодействии огнеупоров со шлаками с высокой растворимостью MgO протекает интенсивная коррозия границ раздела зерен периклазохромита и периклаза и хромшпинелида. Они «вымываются» в оксидный расплав, в котором MgO усваивается последним, а зерна хромшпинелида растворяются незначительно из-за низкой растворимости оксидов хрома в малолегированных шлаках при $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$. Повышению прочности границ раздела между зернами периклазохромита, периклаза и хромшпинелида способствует пропитка сульфатом магния. Кроме того, росту прочности межзеренных границ способствует введение бадделеита.

* * *

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 13-08-12167.

Библиографический список

1. **Сибакин, А. Б.** Влияние параметров структуры огнеупоров на их пропитку шлаком в условиях вакуумирования стали / А. Б. Сибакин, Е. С. Борисовский, Ф. С. Каплан [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 10. — С. 1–7.
2. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшового шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматоров РН / В. А. Ровнушкин, Э. А.

Вислогузова, С. А. Спирин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 33–36.

Rovnushkin, V. A. Composition of ladle slag and refractory materials and its effect on the wear resistance of the lining of an RH vacuum degasser / V. A. Rovnushkin, E. A. Visloguzova, S. A. Spirin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 193–196.

3. **Вислогужева, Э. А.** Исследование влияния технологических факторов вакуумирования и качества периклазохромитовых огнеупоров на их износостойчивость в футеровке вакуум-камер / Э. А. Вислогужева, А. А. Метёлкин, Л. В. Зорихина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 35–38.

Visloguzova, E. A. The effect of degassing technology parameters and the quality of periclase-chromite refractories on their wear resistance in vacuum chamber lining / E. A. Visloguzova, A. A. Metelkin, L. V. Zorikhina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 288–290.

4. **Мельхер, Ф.** Механизмы коррозии огнеупоров, применяемых при внепечной обработке металла / Ф. Мельхер, Г. Гармус // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 25–30.

5. **Бурмистрова, Е. В.** Опыт эксплуатации циркуляционных вакууматоров № 1 и № 2 в условиях ККЦ / Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов, А. Ю. Игошин // Сталь. — 2012. — № 2. — С. 22, 23.

6. **Ровнушкин, В. А.** Влияние обжига и химического состава хромовых руд и рудно-известковых брикетов на скорость их ассимиляции оксидными расплавами / В. А. Ровнушкин // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. трудов. — Екатеринбург : УрО РАН, 2001. — С. 192–204. ■

Получено 02.10.14

© В. А. Ровнушкин, Л. М. Аксельрод,
Л. А. Смирнов, С. А. Спирин, Т. В. Ярушина,
И. Г. Маряев, Э. В. Вислогужева,
С. Ю. Фелелов, 2015 г.

Д. Т. Н. **Б. Н. Сатбаев**, Д. Т. Н. **А. А. Жарменов**,
Д. Т. Н. **А. И. Кокетаев**, Н. Т. **Шалабаев** (✉), К. К. **Баитов**

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

УДК 666.76.022:669.162.266.242

ИСПЫТАНИЯ ОГНЕУПОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В ЧУГУНОВОЗНЫХ КОВШАХ АО «АрселорМиттал Темиртау»

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний по утеплению зеркала чугуна чугуновозного ковша и самого ковша обмазочным материалом в АО «АрселорМиттал Темиртау». Материалы получены в Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК». Подсчитан экономический эффект от применения огнеупорных материалов нового поколения.

Ключевые слова: чугуновозный ковш, огнеупоры нового поколения, СВС-технология, АО «АрселорМиттал Темиртау», утепление зеркала чугуна.

Ресурсосберегающие огнеупоры нового поколения, изготовленные по СВС-технологии, отличаются износостойкостью, обеспечивают повышение качества конечной продукции и экологическую безопасность [1]. В Республиканском государственном предприятии «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» (РГП «НЦ КПМС РК») разработана технология получения и освоения запатентованных высококачественных огнеупорных материалов нового поколения — огнеупорных изделий, мертелей, набивных масс (бетонов), обмазок, торкрет-масс. Эти материалы соз-

даны по СВС-технологии и применяются для футеровки высокоагрессивных зон тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, цементно-обжиговых печей, котлов энергетики и химической промышленности и др. [2, 3].

Принципиальным отличием таких огнеупорных материалов является содержание в их составе активной химической смеси, которая при разогреве взаимодействует с остальными компонентами шихты в режиме самоспекания. При этом тело огнеупора синтезируется с образованием тугоплавких оксидов, что приводит к повышению качества материала. Предлагаемые высокоогнеупорные материалы увеличивают срок службы, механическую прочность, шлако- и металлоустойчивость. Проведены промышленные испытания огнеупорных изделий и материалов в высокоагрессивных зонах тепловых агрегатов ряда металлургических

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

Таблица 1. Характеристика работы ковшей в период испытания

Номер ковша	Нарастание тары (массы) ковша, т	Перевезено чугуна, т	Количество розливов/оборотов
65	86,79	36482,0	389
2	91,16	29386,2	340
16	91,11	31252,9	349

Таблица 2. Расчет ожидаемого экономического эффекта от использования теплоизоляционной смеси для чугуновозных ковшей доменного цеха

Показатели	Ковш № 2	Ковш № 77 (испытуемый)	Разница (%)
Число оборотов	340,00	444,00	-104,00 (-30,59)
Средняя масса ковша, т:			
тара	91,35	86,72	4,63 (5,07)
нетто	86,43	92,52	-6,09 (-7,05)
Количество чугуна, перевезенного за кампанию, т	29386,20	41078,88	-11692,68 (-39,79)
Количество чугуна, перевезенного за год, т (в среднем 3 кампании/год)	88158,60	123236,64	-35078,04 (-39,79)
Стоимость капитального ремонта одного чугуновозного ковша, долл. США:	7128,10	8279,10	-1151,00 (-16,15)
на обмуровку	7028,80	7028,80	0 (0,00)
на смолу	55,30	55,30	0 (0,00)
на теплоизоляционные смеси	0	1151,00	-1151,00 (-100,00)
Всего стоимость капитальных ремонтов в год, долл. США (в среднем 2 ремонта ковша в год)	14256,80	16558,80	-2302,00 (-16,15)
Стоимость ремонта на 1 т перевезенного чугуна в год, долл. США	0,16	0,13	0,03 (16,91)
Число ковшей, необходимых для транспортировки годового производства чугуна (за 2012 г. 2707008,9 т)	31,00	22,00	9,00 (28,46)
Стоимость ремонта парка ковшей, долл. США	437750,00	363729,00	74021,00 (16,91)

предприятий Казахстана, в том числе на Аксуском заводе ферросплавов АО «ТНК «Казхром», Жезказганском медеплавильном заводе ТОО «Корпорация «Казахмыс», АО «АрселорМиттал Темиртау».

В АО «АрселорМиттал Темиртау» существует проблема зарастания чугуновозных ковшей с образованием в районе горловин «крыш», которые осложняют слив чугуна в миксерном отделении конвертерного цеха как в миксер, так и в чугунозаливочный ковш. Эта проблема обостряется в зимний период и при нестабильном заборе чугуна конвертерным цехом. Тара (масса) ковша за счет «закозления» растет, вместимость уменьшается. Приходится разрушать «крыши», прожигать отверстия для налива и слива чугуна. Подсыпка зеркала чугуна в ковше коксиком и вермикулитом не решала кардинально существующую проблему. В этой связи в Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК» были разработаны теплоизоляционные и экзотермические смеси для утепления стен чугуновозных ковшей и зеркала чугуна.

Предварительно были проведены работы по получению необходимых для АО «АрселорМиттал Темиртау» смесей. Так, в течение 2,5 мес для получения таких смесей в лабораторных условиях были проведены испытания по утеплению зеркала чугуна чугуновозного ковша и самого ковша обмазочным материалом. Материалы готовили в Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК». При этом использовали различные способы проведения футеровочных работ, в результате чего были подобраны наиболее оптимальные варианты экзотермической смеси и теплоизоляционного (обмазочного) материала. В статье [4] приведена информация о результатах опытно-промышленных испытаний в АО «АрселорМиттал Темиртау», проведенных в период использования чугуновозного ковша № 65 в работе с 02.05.2013 г. по 30.06.2013 г. Ниже приведены результаты дальнейших испытаний в период с 02.05.2013 г. по 31.07.2013 г., всего 90 сут (1 кампания).

При розливе образования шлака на поверхности ковша № 6 не наблюдалось. Для сравнения ковша № 65 с аналогичными ковшами были

взяты под наблюдение новые ковши № 2 и 16, которые анализировали в тот же период без применения смесей. В табл. 1 приведены данные отчетов по оперативным провескам чугуна, предоставленным АО «АрселорМиттал Темиртау» за весь анализируемый период.

В то же время 3 июля 2013 г. был запущен на испытание еще один ковш № 77. Результаты испытаний этого ковша еще более высокие, чем у ковша № 65 (табл. 2). Ковш также был зафутерован теплоизоляционной смесью, в процессе его эксплуатации на зеркало чугуна укладывали экзотермическую смесь. Итоговый анализ показал, что происходит нарастание тары (массы) ковшей № 65 и 77 только у шлакового пояса, а на стенах чугуновозного ковша нарастание отсутствует. Причины нарастания массы — неравномерность налива и колебание основности шлака. Нарастание массы ковшей № 2 и 16 происходит как на шлаковом поясе, так и на стенах ковша. В среднем нарастание массы этих ковшей на 10 % больше, чем у испытуемых.

Из отчета, предоставленного АО «АрселорМиттал Темиртау», видно, что за указанный период ковш № 65 перевез чугуна больше, чем ковш № 2, на 6960 т и больше, чем ковш № 16, на 5229 т. Ковш № 77 перевез на 11692,68 т больше, чем ковш № 2, и на 9825,98 т больше, чем ковш № 16. Кроме того, ковш № 77 прошел 444 оборота против 340–350 оборотов. Была увеличена также длительность кампании до 110 сут против 90. Всего разница по розливу/оборотам за данный период составила: ковш № 65 был в обороте больше, чем ковш № 2, на 49 оборотов, а также на 40 оборотов больше, чем ковш № 16. Ковш № 77 совершил больше оборотов, чем ковши № 2 и 16, на 104 и 95 оборотов соответственно. Число оборотов/розливов в сутки для ковша № 65 составило 4,32, ковша № 77 4,93, № 2 3,77, № 16 3,87. Остальные параметры показаны на рис. 1. Всего за одну кампанию один чугуновозный ковш с обмазочным материалом и экзотермической смесью перевез от 6 до 12 тыс. т больше, чем аналогичные ковши без применения смесей. На рис. 2 показаны снимки ковшей в инфракрасном режиме после службы в АО «АрселорМиттал Темиртау». Видно, что нарастание массы экспериментального ковша № 65 намного меньше, чем у взятого для сравнения ковша № 16. Еще один из важных показателей сравнения состояния футеровки — температура брони. У экспериментального ковша № 65 она составила 453,5–135,0 °С против 684,8–264,1 °С.

Всего для обмазки трех ковшей была поставлена 21 т опытной партии теплоизоляционных и экзотермических смесей. По результатам ис-

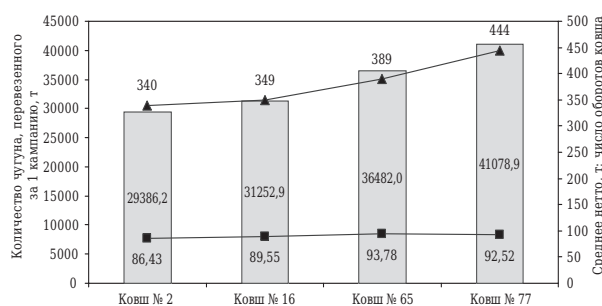


Рис. 1. Результаты опытно-промышленных испытаний ковшей: ■ — количество чугуна, перевезенного за 1 кампанию; ■ — среднее нетто; ▲ — число оборотов ковша

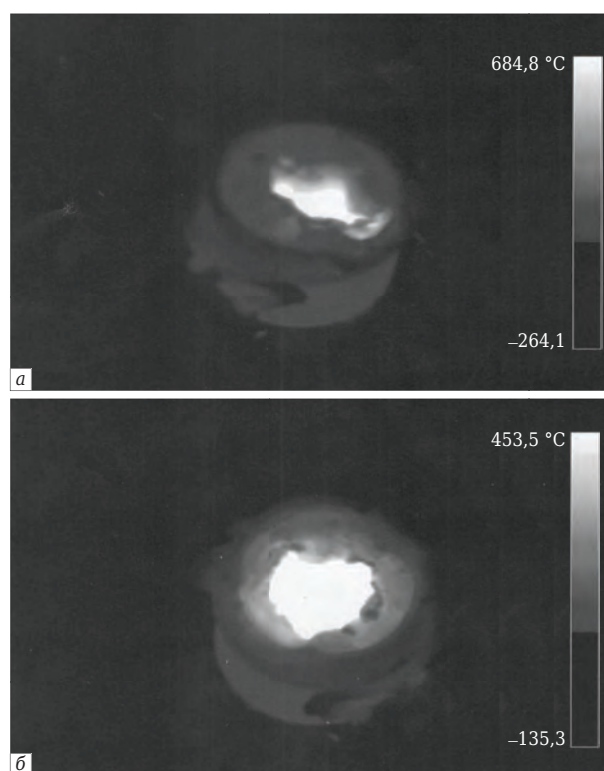


Рис. 2. Ковш № 16 (а) и 65 (б) после 90 оборотов (вид сверху)

следований рассчитан экономический эффект от их применения (см. табл. 2). Эффект был подсчитан в сравнении с работой ковшей № 2 и 77. Экономический эффект от использования теплоизоляционной смеси составит 74021,0 долл. США. Себестоимость чугуна в 2013 г. составила 249,73 долл. США. Для дальнейшего расчета экономия составит не более 5 % (12,48 долл. США) от себестоимости чугуна. Для расчета были взяты ковши № 2 и 77. Ковш № 2 эксплуатировался без использования теплоизоляционной смеси с 02.05.2013 г. по 29.07.2013 г., ковш № 77 — с использованием теплоизоляционной смеси с 03.07.2013 г. по 21.10.2013 г. Как видно из табл. 2, экономический эффект получен за счет увеличения стойкости футе-

ровки, уменьшения расхода на огнеупорные материалы и увеличения производительности чугуновозных ковшей. Кроме того, экономический эффект благоприятно отразится на расходе электроэнергии и горюче-смазочных материалов. Так, по данным отчетов по оперативным провескам чугуна АО «АрселорМиттал Темиртау» от 21 октября 2013 г. ковш № 77 с использованием смеси перевез 41078,88 т чугуна. Ожидаемые показатели за год:

– ковш № 2 без применения смеси перевозит в среднем 88158,6 т ($29386,2 \text{ т} \times 3$, в среднем 3 кампании в год);

– ковш с использованием смесей перевезет 123236,64 т ($41078,88 \text{ т} \times 3$, в среднем 3 кампании в год).

Таким образом, за год разница составит 35078,04 т. Для того чтобы перевезти такое же количество чугуна, ковш без смеси должен будет совершить еще 405 дополнительных оборотов, соответственно, затратить больше электроэнергии и горюче-смазочных материалов. За счет увеличения производительности ковша экономия составляет практически целую кампанию одного ковша. Кроме того, применение смесей благоприятно отразится на себестоимости чугуна. За 2013 г. было перевезено 2707008,9 т чугуна, для транспортировки чугуна в работе находился 31 чугуновозный ковш. Для транспортировки такого же количества чугуна при применении смесей понадобится 22 чугуновозных ковша. Фактическая стоимость ремонта 31 ковша обошлась в 437750,0 долл.

США, стоимость ремонта 22 ковшей обошлась бы в 363729,0 долл. США. Экономический эффект от использования теплоизоляционной смеси составит 74021,0 долл. США.

Между тем при расчете не была учтена экономия средств за счет снижения затрат на ремонт ковшей, увеличения их производительности, длительности кампании, а также за счет уменьшения расхода горюче-смазочных материалов при транспортировке чугуна, накладных расходов и т. д. Результаты испытаний показали, что снизились трудовые затраты на обработку ковшей в миксерном отделении, а также на налив и слив чугуна.

На сегодняшний день с учетом результатов опытно-промышленных исследований АО «АрселорМиттал Темиртау» заключило договор с Астанинским филиалом РГП «НЦ КПМС РК» на постоянную (еженедельную) поставку теплоизоляционных и экзотермических смесей для чугуновозных ковшей. Таким образом, проведенные опытно-промышленные испытания огнеупоров, разработанных в Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК», показали хорошие производственно-технические свойства в АО «АрселорМиттал Темиртау». Результаты испытаний позволяют сделать вывод о правильности выбранного направления исследований, разработать другие составы огнеупорных материалов для различных тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, цементно-обжиговых печей, котлов для энергетики и химической промышленности и др.

Библиографический список

1. **Рябов, А. И.** Состояние и основные задачи по созданию современных огнеупоров для металлургической промышленности / А. И. Рябов, В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Н. В. Питак // Металлург. и горноруд. промышленность. — 1998. — № 2. — С. 69–71.
2. **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.
3. **Zharmenov, A. A.** Development of refractory materials prepared by SHS technology / A. A. Zharmenov,

B. N. Satbaev, S. Sh. Kazhikenova, O. A. Nurkenov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 294.

4. **Сатбаев, Б. Н.** Перспективы использования метода СВС в производстве огнеупоров для утепления чугуновозных ковшей и зеркала чугуна / Б. Н. Сатбаев, А. А. Жарменов, А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 3–5. ■

Получено 03.04.2014 г.

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

www.ccs-cicc.com/CICC-9

г. Гуйлинь, Китай

Д. т. н. В. А. Соколов (✉)

ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»,
Москва, Россия

УДК 666.762.5.046.5 : 621.365.22

О ПОЛУЧЕНИИ ПЛАВЛЕНОГО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Приведены данные по получению плавленного стабилизированного диоксида циркония плавкой в электродуговой печи ЭДП-600М. Получены плавленные кусковые и гранулированные материалы, структура которых представлена кристаллами диоксида циркония кубической модификации. Обсуждена возможность получения стабилизированного диоксида циркония путем электродуговой плавки цирконовой шихты.

Ключевые слова: стабилизированный диоксид циркония (СДЦ), плавленный стабилизированный диоксид циркония (ПСДЦ), моноклинная модификация, циркон, электродуговая печь, кристаллизация расплава, кубическая модификация.

Диоксид циркония, характеризующийся высокой огнеупорностью и низкой теплопроводностью, относится к группе наиболее перспективных материалов, применяемых для интенсификации в металлургии, энергетике, химии и стекловарении. Развитие и расширение таких высокотехнологичных отраслей техники, как аэрокосмическая, радиоэлектроника, атомная, ракетная и др., также связано с использованием различных материалов на основе диоксида циркония. Диоксид циркония, имеющий при комнатной температуре моноклинную структуру кристаллической решетки, при нагревании подвергается полиморфным превращениям, температуры которых, по данным разных исследователей, могут различаться [1]. В интервале 950–1200 °С происходит превращение моноклинной модификации (бадделейт) в тетрагональную, устойчивую до 2200 °С, а выше 2200 °С диоксид циркония переходит в кубическую фазу. Все отмеченные кристаллические формы диоксида циркония обратимы, а переход из моноклинной фазы в тетрагональную и обратно сопровождается изменением объема на 3–5 %.

Объемные изменения огнеупорных изделий, изготовленных из диоксида циркония моноклинной модификации, не позволяют из-за растрескивания использовать их выше 1000 °С. Для устранения объемных изменений диоксид циркония стабилизируют переводом его в устойчивую высокотемпературную

кубическую модификацию путем введения структурно близких к нему оксидов (CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂), образующих устойчивые твердые растворы. В зависимости от количества стабилизирующего агента различают диоксид циркония полностью и частично стабилизированный. Полностью стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) получают при добавлении к нему более 16 мол. % CaO, 16 мол. % MgO, 8 мол. % Y₂O₃.

На практике при получении по керамической технологии высокостойких цирконийсодержащих огнеупоров наиболее часто используют CaO, что подтверждается большим количеством исследований в системе ZrO₂–CaO [1]. Повышенная прочность, высокие термостойкость и коррозионная стойкость обеспечили широкое использование материалов и изделий на основе СДЦ в самых разных областях техники. Наиболее успешно СДЦ используют для производства огнеупоров и технической керамики [1, 2].

Основными производителями СДЦ для стран СНГ являются украинские предприятия: ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», ГП «Вольногорский ГТМК» и ГНПП «Цирконий». В России несмотря на высокую потребность единственным предприятием, производящим в настоящее время диоксид циркония и СДЦ в количестве около 6 т/год, при требуемом расширении производства до 120 т/год, является ОАО «Чепецкий механический завод» [3]. Поэтому важнейшие отрасли промышленности (авиационная, ракетно-космическая, металлургическая, керамическая и др.) зависят от зарубежных поставок, а острый дефицит СДЦ является причиной ограничения эффективно-го применения его в новых отраслях.



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

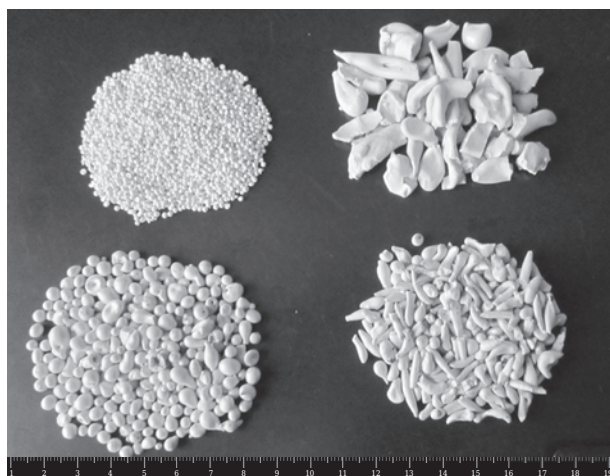


Рис. 1. Гранулированный ПСДЦ

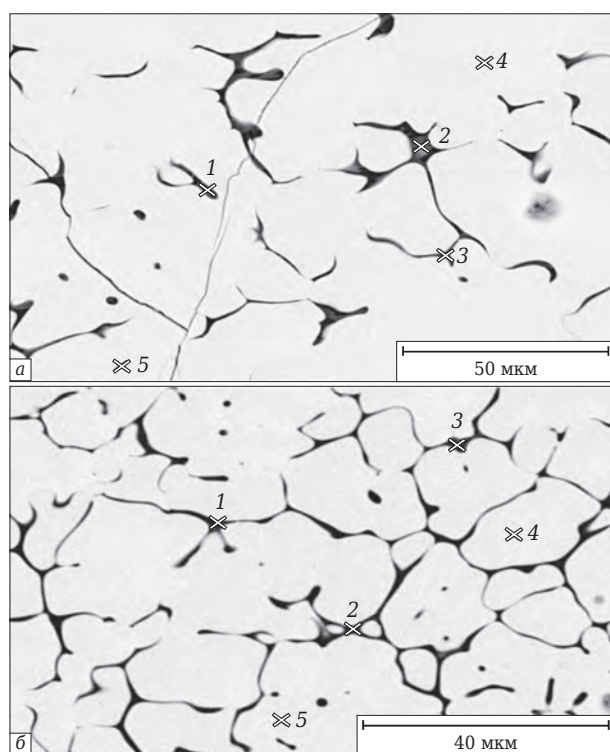


Рис. 2. Микроструктура ПСДЦ: а — литого (отливка), б — гранулированного; 1–5 — точки определения химического состава микрозондированием

Значительное увеличение производства СДЦ промышленного назначения (огнеупоры, керамика, покрытия) в России возможно при расширении термических способов его получения. Считается, что основными способами получения СДЦ с использованием добавок оксидов кальция, магния и иттрия являются электроплавка, обжиг при 1600–1900 °С, а также осаждение компонентов из растворов солей. При этом гидрометаллургическим способом получают соединения циркония с минимальным содержанием примесей и СДЦ, получен-

ный таким образом, используется в медицине и для производства спецкерамики.

Для производства огнеупоров промышленного назначения требования к содержанию примесей в СДЦ несколько снижены, и поэтому для его производства рациональной следует считать электроплавку в дуговой печи [4, 5]. Плавка диоксида циркония из-за высокой температуры плавления 2420 °С представляет значительную трудность и требует больших энергозатрат. Второй трудностью плавки является получение перегретого жидкотекучего расплава с возможностью его максимального слива из печи в литейную форму. Поэтому первые серии плавок проводили с использованием двойной шихты на основе оксидов циркония и кальция с добавками до 6 % кремнезема для снижения тугоплавкости шихты и улучшения литейных свойств расплава [6]. Проведенные эксперименты позволили определить рациональные режимы плавки и литья расплавов с содержанием ZrO_2 более 90 % и выработать требования к созданию электродуговой установки с повышенными энергетическими возможностями [7].

Систематические исследования по получению плавленого стабилизированного диоксида циркония (ПСДЦ) были продолжены на модернизированной установке ЭДП-600М. В качестве сырьевых материалов использовали бадделеитовый порошок марки ПБ-0 (ТУ 1762-003—00186759–2000) с содержанием, %: $ZrO_2 \geq 98,5$, $SiO_2 \leq 0,4$, $Fe_2O_3 \leq 0,1$, $TiO_2 \leq 0,13$, и мел (ГОСТ 8253). После расплавления шихты расплав некоторое время выдерживали и сливали в графитовую форму с получением после естественного отжига отливок массой до 50 кг. Была проведена также серия плавок с грануляцией расплава в воду. Гранулированный ПСДЦ показан на рис. 1.

По данным петрографического анализа, ПСДЦ имеет практически полнокристаллическую структуру и состоит из кристаллов диоксида циркония и небольшого количества стеклофазы, заполняющей промежутки между кристаллами (рис. 2). При этом структура отливки представлена плотным массивом достаточно крупных кристаллов размерами 0,30–0,60 мм (см. рис. 2, а). В структуре гранулированного материала, которую можно оценить как равномерно-зернистую, наблюдается значительное количество отдельных зерен размерами 0,20–0,40 мм (см. рис. 2, б). Химический состав кристаллов и стеклофазы плавленных материалов по данным рентгено-спектрального микрозондирования приведен в таблице. Кристаллическая фаза плавленных материалов, содержащая в среднем: отливка —

Химический состав кристаллов и стеклофазы плавеных материалов, %

Компонент	Гранулированный материал							Отливка						
	кристаллы состава *			стеклофаза состава *				кристаллы состава			стеклофаза состава			
	4	5	ср.	1	2	3	ср.	4	5	ср.	1	2	3	ср.
ZrO ₂	92,40	91,81	91,50	12,90	18,56	23,70	17,02	92,09	91,83	91,75	11,08	14,57	5,75	11,62
CaO	7,60	8,19	8,50	44,84	42,19	40,04	42,95	7,91	8,17	8,25	40,73	38,86	50,54	44,79
SiO ₂	—	—	—	33,67	31,36	28,99	31,82	—	—	—	38,19	36,78	35,22	35,02
Al ₂ O ₃	—	—	—	1,74	1,66	1,46	1,68	—	—	—	3,38	3,17	1,40	1,85
MgO	—	—	—	3,17	2,66	2,82	2,98	—	—	—	1,87	1,64	3,38	3,16
TiO ₂	—	—	—	1,56	1,34	1,20	1,40	—	—	—	2,02	2,05	1,10	1,28
Fe ₂ O ₃	—	—	—	2,13	2,22	1,80	2,15	—	—	—	2,72	2,93	2,60	2,28

* Указаны составы в точках 1–5 (см. рис. 2) и средние составы (ср.) по измерениям девяти образцов огнеупоров.

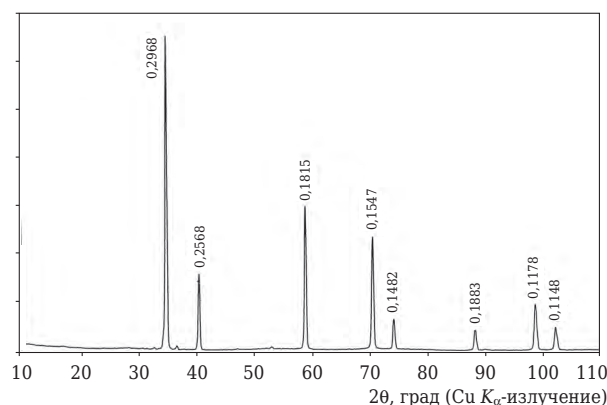


Рис. 3. Рентгенограмма гранулированного ПСДЦ

91,5 % ZrO₂, 8,5 % CaO и гранулы — 91,75 % ZrO₂, 8,25 % CaO, представляет собой твердые растворы в системе ZrO₂–CaO [1]. Стеклофаза отливок и гранулированных материалов, содержащая 11,62–17,02 % ZrO₂, 42,95–44,79 % CaO, 31,82–35,02 SiO₂, по составу относится к высоковязким тугоплавким стеклам.

По данным рентгенофазового анализа, единственным кристаллическим соединением всех исследуемых плавеных материалов (плавленолитых и гранулированных) является диоксид циркония кубической модификации, которую характеризуют все значения межплоскостных расстояний рентгенограммы (рис. 3). Показано, что по химическому и фазовому составам, а также по структуре принципиальных различий у гранулированных материалов и отливок нет. Однако для отливок по сравнению с гранулами характерным является более крупный размер кристаллов диоксида циркония.

Проведенные исследования показали практическую возможность получения ПСДЦ методом электроплавки технического сырья (диоксида циркония или бадделеитового порошка) в дуговой печи. При этом следует отметить, что диоксид циркония металлургического произ-

водства и бадделеитовый порошок являются дорогими и дефицитными материалами. Достаточно перспективной может быть технология получения СДЦ при использовании в качестве сырья цирконового концентрата вместо диоксида циркония. Это может быть осуществлено электродуговой плавкой цирконового концентрата при совмещении двух процессов: обескремнивания циркона при карботермическом восстановлении кремнезема и стабилизации диоксида циркония оксидами кальция или иттрия. При этом важной задачей является определение максимального значения остаточного кремнезема, при котором осуществляется полная стабилизация диоксида циркония.

Предварительные плавки шихты на основе оксидов ZrO₂, SiO₂, CaO в индукционной печи показали, что стабилизирующее действие оксида кальция в плавеных материалах высокоциркониевой области системы ZrO₂–SiO₂–CaO зависит от содержания кремнезема в огнеупорной композиции [6]. В материалах, содержащих 10–32 % SiO₂, оксид кальция является компонентом стеклофазы и стабилизирующего действия на диоксид циркония не оказывает. Эффект стабилизации достигается в материалах с 5 % стеклофазы, в которых основной кристаллической фазой является кубическая модификация ZrO₂. Таким материалом является продукт индукционной плавки ПЦИС 14 (87,6 % ZrO₂, 4,5 % SiO₂, 7,5 % CaO). Этот материал, структуру которого образует стабилизированный диоксид циркония в присутствии около 5 % стеклофазы, может быть основой как плавленолитых огнеупоров, так и огнеупоров, получаемых по керамической технологии. При этом для технологии плавленолитых огнеупоров и получения изделий без трещин важным является наличие структурно-устойчивого кубического диоксида циркония и небольшого количества стеклофазы.

Исследование обескремнивания циркона методом его карботермического разложения в электродуговой печи показало, что при использовании в качестве восстановителя литейного кокса может быть получен плавный продукт с содержанием SiO_2 менее 11 % [8]. Получение ПСДЦ с содержанием SiO_2 менее 5 % требует существенных изменений в технологии подготовки шихты и режимах электродугового плавления.

Полученные экспериментальные результаты позволили определить необходимые ус-

ловия для дальнейшей опытно-промышленной проработки по изготовлению ПСДЦ, а также получению плавного материала на основе стабилизированного диоксида циркония путем электродуговой плавки цирконовой шихты.

* * *

Автор благодарит М. Д. Гаспаряна, С. В. Махова и О. В. Осинина за помощь в проведении представленной работы.

Библиографический список

1. Рутман, Д. С. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgy, 1985. — 136 с.
2. Соколов, А. Н. Плавные огнеупорные оксиды / А. Н. Соколов, У. Б. Ашимов, А. В. Болотов [и др.]. — М. : Metallurgy, 1988. — 232 с.
3. <http://www.chmz.net/product/keramika/>
4. Соколов, В. А. Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.

Sokolov, V. A. Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, P. P. Mamochkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 185–188.

5. Соколов, В. А. Плавка циркона в электродуговой печи — метод получения огнеупорных материалов и сырьевых полуфабрикатов / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 8–10.

Sokolov, V. A. Melting zircon in electric — arc furnace — a method for preparing refractory materials and green semifinished products / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 191–193.

6. Соколов, В. А. Получение плавнелитых огнеупоров в высокоциркониевой области системы $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 37–40.

Sokolov, V. A. Fusion-cast refractories in the high-zirconia region of the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ system / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 197–200.

7. Гаспарян, М. Д. Опытнo-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов : сб. научных трудов VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология» / М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов. — М. : ИТЕП, НИТУ «МИСиС», 2012. — С. 117, 118.

8. Соколов, В. А. Разложение циркона в электродуговой печи / В. А. Соколов // Цветные металлы. — 2006. — № 7. — С. 59–63. ■

Получено 19.01.15
© В. А. Соколов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



2nd Iranian Refractory Symposium

19-20 May 2015 - Esfahan - Iran

Organizer
Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co
In Collaboration with
Iranian Ceramic Society



2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г.

г. Исфахан, Иран

www.conf-refractory.org/en/

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА.

Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования*

Рассмотрена хронология развития исследовательских и внедренческих работ в области центробежного формования, реализованных в производстве кварцевых сталеразливочных огнеупоров. Впервые в отечественной и мировой практике производства керамики и огнеупоров метод центробежного формования получил широкомасштабное применение. Рассмотрены основные требования к исходным формовочным системам и режимам формования, позволяющие получить полуфабрикат повышенной плотности. На ряде примеров показаны перспективы применения метода при формовании изделий на основе ВКВС других материалов.

Ключевые слова: центробежное формование, ВКВС плавленого кварца, керамобетоны, объемная концентрация, коэффициент избытка, кварцевые сталеразливочные огнеупоры, режим формования, окружная скорость.

Вплоть до второй половины 80-х годов прошлого века единственным методом формования крупногабаритных изделий как кварцевой керамики, так и кварцевых огнеупоров был процесс шликерного литья в гипсовых формах [1–4]. В случае применения высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС) на основе кварцевого стекла или плавленого кварца при этом достигаются низкие значения пористости отливки, что очень важно технологически, особенно при получении крупногабаритных изделий с низкой усадкой при обжиге. В то же время этот метод имеет существенные недостатки, состоящие в медленной скорости формования и применении быстроизнашивающихся гипсовых форм.

В этой связи практический интерес представляет центробежный метод формования из тех же ВКВС плавленого кварца, которые обычно используют для шликерного литья. В этом методе удается устранить недостатки шликерного литья. Преимущественное применение этот метод получает [1] при формовании тел вращения (сталеразливочные стаканы, теплозащитные трубы, оболочки роликов для печей типа «Тандем») [2–7]. Однако при опреде-

ленном совершенствовании процесса имеется возможность формования изделий как плоской формы, так и с различными вставными (поперечными) деталями.

Исторический экскурс и основные сведения о процессе

Метод центрифугирования, основанный на воздействии силового центробежного поля, широко применяют в химической, пищевой, металлургической и других отраслях народного хозяйства. В смежной области строительных материалов, а именно в производстве железобетонных труб, процесс центробежного формования в промышленном масштабе впервые был освоен в СССР в начале 30-х годов прошлого века [8].

Насколько известно, применительно к центробежному формованию керамических материалов первая публикация относится к 1941 г. [9] — авторы впервые использовали вариант комбинированной технологии, сочетающей как обычное шликерное литье в гипсовые формы, так и использование центробежных сил для ускорения процесса (*центробежное шликерное литье*). Если дальнейшее развитие способа было сконцентрировано на формовании изделий, имеющих форму тел вращения, то в работе [11] он был изучен применительно к формованию плоских фарфоровых отливок различной толщины. При этом за счет приложения центробежных сил продолжительность процесса литья была сокращена в 8–10 раз. Применительно к формованию тел вращения

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в № 7 за 2014 г. и № 1 за 2015 г.

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

(трубы, кольца) аналогичный комбинированный процесс был предложен Даниелем в США в 1960 г. [10, с. 95].

Как следует из анализа отечественных и зарубежных литературных данных за последние 50–60 лет, этот метод формования не получил заметного распространения в производстве керамических и огнеупорных изделий. Его широкомасштабная реализация с применением металлических форм была осуществлена на Первоуральском динасовом заводе для производства кварцевых огнеупоров еще в конце 80-х годов прошлого века [2, 5–7, 11]. О темпах роста объема производства центробежноформованных изделий на этом заводе в последние годы свидетельствуют данные, приведенные в публикации [7, рис. 4]. Так, с 1990 по 2006 г. несмотря на глубокий кризис в металлургической и огнеупорной отрасли выпуск этих огнеупоров увеличился в 11 раз (с 500 до 5600 т/год).

На начальном этапе исследований этого метода для кварцевой керамики, предпринятых автором еще в 1968 г., применяли аналогичный описанному в публикациях [9, 10] метод центробежного ускорения процесса с использованием гипсовых форм. Однако этот комбинированный метод, хотя и позволял существенно ускорить процесс формования, не решал проблемы стойкости формы. В производстве кварцевых сталеразливочных огнеупоров на ПЗОИ гипсовые формы характеризовались стойкостью до 8–10 отливок. В этой связи уже в середине 80-х годов прошлого века были предприняты попытки реализации процесса центробежного формования с использованием неактивных (металлических) форм. Актуальность этой задачи в еще большей степени увеличилась в результате следующего обстоятельства. В эти годы стала острой проблема организации в СССР производства кварцевых защитных труб для защиты струи металла при выпуске из сталеразливочного ковша, а также крупногабаритных оболочек кварцевых роликов (длиной до 1,5 м при массе до 100 кг), используемых в печах типа «Тандем» для отжига динамной листовой стали [7, 12, 13]. При решении этой новой задачи проблема состояла в том, что существовавшая в те годы технология шликерного литья в быстро изнашиваемых гипсовых формах применительно к формованию крупногабаритных изделий с требованиями по точности их размеров стала уже неприемлемой [2, 3, 7, 12]. Первые опыты по центробежному формованию изделий в металлических формах были проведены нами во Всесоюзном институте огнеупоров в середине 80-х годов прошлого века.

На начальном этапе опытных работ, проведенных нами как в ВИО, так и опытно-промышленных на ПДЗ, центробежное формование оболочек роликов и погружаемых стаканов осуществляли на токарных станках при относительно высокой окружной скорости, достигавшей 15–20 м/с [2, 3, 5, 6, 14, 15]. При этом суспензию вводили во вращающуюся форму при помощи специального устройства постепенно в 2–3 стадии. Впервые [15] был предложен вариант комбинированной технологии формования глухондных погружаемых стаканов, включающей центробежное формование трубы и последующее формование дна наливным методом с использованием гипсовой подложки. На последующих этапах разработки метода [16–21] процесс был кардинально усовершенствован, в том числе за счет создания специализированных станков для центробежного формования [2, 21] и разработки формовочного комплекта, предусматривающего предварительное введение всего объема суспензии для формования. Кроме того, исключительный технико-экономический эффект был достигнут за счет оптимизации скоростного режима формования [2, 3–6, 16–20].

По аналогии с центробежным формованием бетонов [8] сущность процесса формования этим методом изделий на основе ВКВС или керамобетонных масс заключается в том, что форма с находящейся в ней формовочной смесью вращается вокруг своей продольной оси с заданной (обычно переменной) скоростью. При этом в формируемой системе возникает прессующее центробежное давление $P_{ц}$, под действием которого из суспензии отжимается дисперсионная среда со взвешенными в ней наиболее тонкодисперсными частицами. При этом одновременно сближаются средне- и крупнодисперсные частицы твердой фазы смеси, что сопровождается образованием тела формируемого изделия. После формования, происходящего обычно в течение 15–30 мин (в зависимости от толщины стенки изделия), из формы удаляется слив (высокодисперсная суспензия) и после непродолжительной (5–10 мин) подсушки извлекается изделие.

Величина возникающего в формовочной системе прессующего давления пропорциональна массе частиц в ней, их расстоянию от оси вращения и квадрату угловой скорости. При вращении формы частицы формовочной системы одновременно испытывают воздействие двух силовых полей: сил тяжести и центробежных. Равенство сил центробежного ускорения и сил тяжести достигается при соответствующей минимальной частоте n вращения формы,

определяемой из равенства $n = 300 / \sqrt{r}$ об/мин, где r — внутренний радиус формы, см.

В процессе формования изделия центробежное давление непосредственно воспринимается дисперсионной средой смеси, в связи с чем возрастает избыточное гидростатическое давление. Под влиянием последнего фильтруется жидкость и одновременно уплотняется твердая фаза смеси. С точки зрения скорости формования важнейшим параметром процесса является число оборотов формы n (или производная от него окружная, или линейная, скорость ω). Так, применительно к процессу центробежного формования кварцевых изделий с наружным диаметром 23 см (оболочки роликов для печей отжига горячекатаной динамной стали) и 15 см (защитные трубы для МНЛЗ) минимальные (теоретические) значения n составляют 88–110 об/мин. Соответствующее значение окружной скорости ω составляет 1,1 и 0,8 м/с соответственно. Однако с точки зрения оптимизации процесса (прежде всего его продолжительности) реальные значения показателей n или ω на начальном этапе формования этих изделий обычно в 2–3 раза выше указанных. На среднем и заключительном этапах процесса значение n существенно повышают, что будет рассмотрено в заключительной части статьи.

Важнейшими технологическими параметрами исходной формовочной системы для центробежного формования являются ее объемная концентрация C_V и коэффициент ее избытка $K_{изб}$ [2–6]. По мере повышения значения C_V исходной ВКВС не только понижается значение исходной пористости полуфабриката, но и уменьшается степень расслоения в нем частиц твердой фазы [2, 22]. Коэффициент избытка $K_{изб}$ определяется отношением массы твердого вещества, вводимой при формовании, к сухой массе отформованного полуфабриката. Формование изделий на основе ВКВС, обычно характеризующихся $C_V = 0,74 \div 0,76$, осуществляется при $K_{изб} = 20 \div 30 \%$. При центробежном формовании изделий на основе систем со значительным содержанием зернистого заполнителя значение C_V составляет 80–85 %, а $K_{изб}$ не превышает 10 %. При этом значение плотности высокодисперсного слива, удаляемого из формы, находится обычно в пределах 1,50–1,60 г/см³, что соответствует C_V 42–50 %. Слив используется в качестве высокоэффективной добавки для ускорения мокрого помола не только плавленного кварца, но и боксита [2, 18, 19, 23]. Кроме того, введение в состав мелющей загрузки 10–12 % слива (по твердому)

позволяет осуществить мокрый помол с одностадийной загрузкой материала взамен многостадийной и тем самым существенно повысить исходную концентрацию ВКВС. Учитывая дефицит слива, применяемого для этих целей, в ОАО «Динур» осуществляется специальная его подготовка посредством очень тонкого мокрого помола плавленного кварца при повышенной влажности суспензии [23, с. 217].

Применительно к рассмотрению механизма структурообразования полуфабриката при центробежном формовании весьма актуальными представляются наши исследования, касающиеся процесса осаждения суспензий кварцевого стекла [25]. Установлено, что в процессе длительного гравитационного отстаивания суспензий кварцевого стекла различной плотности образуются высокоплотные прочные осадки. Их пористость только на 2–4 % больше пористости шликерных отливок, полученных на основе этих суспензий. Исходные суспензии в соответствии с их плотностью обладают определенной удельной концентрацией твердой фазы Q_0 [1–4]. При осаждении в нижний слой суспензии внедряется дополнительное количество твердой фазы ΔQ , достаточной для образования осадка. Таким образом, плотность осадка $\rho_{ос}$ в общем виде представляется как $\rho_{ос} = Q_0 + \Delta Q$. Отношение ΔQ к Q_0 названо коэффициентом осадкообразования $k_{ос}$, т. е. $k_{ос} = \Delta Q / Q_0$, который показывает относительную долю твердой фазы, внедрившейся при осаждении, по сравнению с исходной. Является очевидным, что с понижением концентрации твердой фазы в суспензии уменьшается удельная концентрация Q_0 и увеличивается показатель ΔQ . Плотность осадка $\rho_{ос}$, как правило, повышается с увеличением плотности суспензии. Зависимости $k_{ос}$, ΔQ , $\rho_{ос}$ от плотности исходной суспензии, согласно данным [25], показаны на рис. 1.

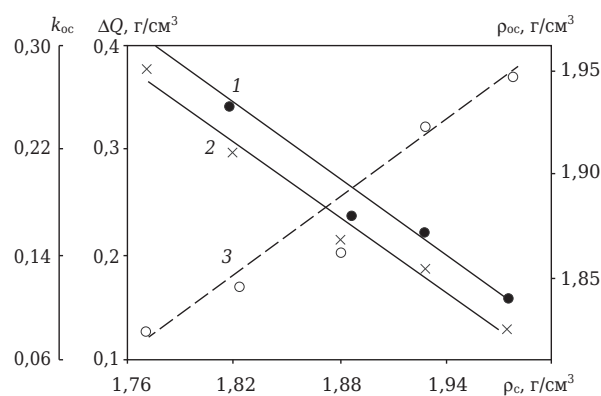


Рис. 1. Зависимости коэффициента осадкообразования $k_{ос}$ (1), дополнительной удельной концентрации твердой фазы ΔQ (2) и плотности осадка $\rho_{ос}$ (3) от плотности суспензии ρ_c

Приведенные данные показывают, что в технологическом отношении и для центробежного формования необходимо использовать высокоплотные суспензии с меньшими значениями ΔQ и k_{oc} . Из рис. 1 следует, что в пределах ρ_c от 1,76 до 1,97 г/см³ или интервала значений C_V от 0,63 до 0,81 показатель ρ_{oc} увеличивается от 1,81 до 1,95 г/см³, что соответствует понижению пористости от 18 до 12 %. Значения k_{oc} при этом уменьшаются от 0,30 до 0,10. Эти данные вполне эквивалентно характеризуют взаимосвязь рассмотренных параметров и в процессе центробежного формования, поэтому фактор концентрации исходных формовочных систем в технологии центробежного формования является определяющим. Ее повышение способствует не только увеличению плотности отформованных изделий, но и достижению относительной равномерности материала по зерновому составу благодаря тому, что по мере уменьшения k_{oc} снижается доля внедряющейся при осаждении крупной фракции и материал отливки становится более равноплотным.

Исключительная практическая значимость рассмотренных положений подтверждается неудачной попыткой внедрения метода центробежного формования кварцевых погружаемых стаканов на Подольском заводе огнеупорных изделий в конце прошлого века. Для этой цели, как и для шликерного литья, применяли относительно низкоплотные суспензии плавленного кварца (1,75–1,80 г/см³). Полученные при этом центробежноформованные изделия характеризовались пониженной стойкостью по сравнению с обычными шликерными. В конечном итоге завод не выдержал конкуренции на рынке кварцевых огнеупоров и вынужден был полностью прекратить это производство [2, с. 41].

Совершенствование процесса центробежного формования кварцевых огнеупоров

На начальной стадии развития и применения процесса центробежного формования кварцевых огнеупоров (вторая половина 80-х годов прошлого века) использовали ВКВС плавленного кварца плотностью 1,86–1,89 г/см³ с содержанием частиц крупнее 63 мкм 5–8 %. По сравнению со шликернолитыми огнеупорами при этом была достигнута существенно меньшая продолжительность формования (15–20 мин против 10–20 ч). Однако по структуре и свойствам центробежноформованные отливки по сравнению со шликернолитыми из аналогичных суспензий характеризовались следующими недостатками: повышенной пористостью (17–20 % против 12–14); существенным рассло-

ением зернового состава отливки по толщине и неравномерной структурой; значительным перепадом пористости отливки по толщине; более крупнопористым строением материала вследствие того, что значительная доля высокодисперсных (< 5 мкм) частиц, содержащихся в исходной суспензии, удаляется со сливом после формования.

В связи с этим была поставлена задача радикального совершенствования процесса, направленного на устранение или значительное нивелирование недостатков. При этом исследование велось в направлении как улучшения технологических характеристик исходных формовочных систем (повышение концентрации, оптимальный зерновой состав и т. д.), так и оптимизации скоростных режимов центробежного формования [2–6, 16–20, 22, 23]. Так, было установлено, что уменьшение окружной скорости центробежного формования от 15–20 до 3–4 м/с при прочих равных условиях позволяет снизить пористость полуфабриката с 18–22 до 11–14 % [5, 6]. Столь существенный эффект следует из сформулированного нами принципа ретехнологического соответствия [2, 3, 23]. При меньших значениях окружной скорости резко уменьшается дилатансия [24], что способствует не только устранению ранее наблюдавшегося эффекта «расплыва» свежеформованных заготовок, но и достижению повышенной плотности полуфабриката. При этом значительно снижается степень расслоения частиц твердой фазы по его толщине [2, 22].

В производстве центробежноформованных кварцевых сталеразливочных огнеупоров, как и в других материалах, получаемых на основе ВКВС, наиболее важным параметром является концентрация (или плотность) исходной суспензии или наполненной (заполнителя) формовочной системы. В связи с этим для существенного улучшения структуры и качества центробежноформованных изделий в дальнейшем [2, 7, 11, 18] при совершенствовании технологии в середине 90-х годов прошлого века была повышена плотность исходных ВКВС до 1,91–1,93 г/см³ с одновременным увеличением содержания как крупной (> 63 мкм) фракции до 15–20 %, так и мелкой (< 1 мкм). Повышенное содержание высокодисперсных частиц в ВКВС достигнуто введением в состав мелющей загрузки слива — отхода формования. Твердая фаза слива характеризуется зерновым составом, показанным на рис. 2 (область 2). Оптимальные зерновые составы таких ВКВС охарактеризованы областью 1 (см. рис. 2). Полученный из таких ВКВС материал характеризовался как пониженной пористостью (12–13 %), так и су-

щественно более высокой однородностью. При этом перепад пористости по толщине отливки уменьшен до 2–4 %.

Исключительная роль фактора плотности или объемной концентрации исходных формовочных систем C_V в технологии центробежного формования объяснима следующим. В отличие от процесса шликерного литья центробежное формование характеризуется весьма существенным расслоением частиц твердой фазы в формованном материале. Это следует из самой сущности процесса литья из суспензий с высокой степенью полидисперсности (крайние размеры частиц различаются на 5–6 порядков). Между тем степень этого расслоения существенно зависит от отношения объемной концентрации твердой фазы в отформованном полуфабрикате, характеризуемой обычно критической концентрацией C_{Vcr} или его относительной плотностью $\rho_{отн}$, к объемной концентрации исходной формовочной системы C_V . Вполне очевидно, что чем меньше разница между C_V и C_{Vcr} или $\rho_{отн}$, тем ниже степень возможного расслоения частиц твердой фазы в отформованном полуфабрикате. Показатель соотношения этих объемных характеристик по аналогии с процессом прессования предложено называть коэффициентом сжатия $K_{сж}$, который определяется как $K_{сж} = (\rho_{отн}/C_V - 1) \cdot 100 \%$.

Изложенное подтверждается реальной практикой изготовления различных кварцевых огнеупоров в ОАО «Динур» на основе формовочных систем как с зернистым заполнителем ($C_V = 0,85$), так и без него ($C_V = 0,75$). Обычный интервал значений пористости полуфабриката при этом составляет 10–12 и 13–15 % ($\rho_{отн}$ в пределах 0,88–0,90 и 0,85–0,87 соответственно). Исходя из этого, усредненные значения $K_{сж}$ соответствуют 5 и 15 % соответственно, т. е. отмечается примерно трехкратная разница. Благодаря этому полуфабрикат на основе масс с крупнозернистым заполнителем характеризуется не только пониженной пористостью, но и более равномерной по зерновому составу структурой по сравнению со структурой полуфабриката на основе ВКВС. Дальнейшее совершенствование процесса с целью повышения качества и стойкости кварцевых огнеупоров в конце 90-х годов было достигнуто распространением принципов технологии керамобетона применительно к центробежному формованию. При производстве как защитных груб, так и прямоочных погружаемых стаканов за счет оптимизации исходного зернового состава и режимов формования получена более равномерная по толщине структура материала при содержании крупной фракции (0,063–1 мм) в

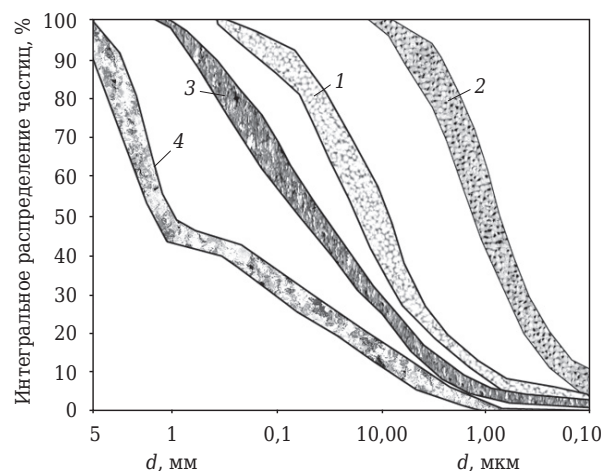


Рис. 2. Области интегрального распределения частиц твердой фазы в суспензиях плавленного кварца после мокрого помола (1), в сливе (2), в формовочных системах для среднезернистого (3) и крупнозернистого (4) керамобетона

пределах 55–60 %. Такой среднезернистый керамобетон, полученный на основе формовочных смесей с зерновым составом, соответствующим области 3 на рис. 2, характеризуется пористостью 10–12 % и вместе с тем тонкокапиллярной структурой, определяющей повышенную стойкость в службе.

В случае глухондных погружаемых стаканов вариация технологии керамобетона состоит в том, что формование их донной части осуществляется из керамобетонной смеси с составом, соответствующим области 4 на рис. 2. Это позволяет сформировать безусадочную структуру донной части изделия, так как в структуре получаемого при этом кварцевого керамобетона объемная доля зернистого (1–10 мм) заполнителя из плавленного кварца достигает 60–70 %, что определяет безусадочность материала дна даже при длительном процессе разлива стали. Материал цилиндрической части изделия при этом формуется по аналогии с составом для прямоочных стаканов (среднезернистый керамобетон). При формировании донной части погружаемых стаканов, отформованных центробежным методом, оптимальные результаты получают при применении керамобетонной смеси из 35–40 % суспензии плавленного кварца плотностью 1,89–1,93 г/см³ и полифракционного заполнителя из плавленного кварца с размерами частиц 1–5, 1–7, 1–10 мм. Максимальный размер частиц заполнителя определяется диаметром формируемого дна стакана и удобоформируемостью смеси. При диаметре дна 50–70 мм применяют заполнитель фракции 1–5 мм, при диаметре дна 70–90 и > 90 мм — заполнитель фракций 1–7 и 1–10 мм соответственно.

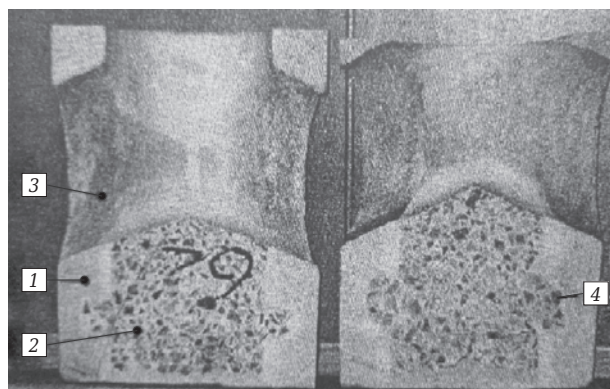


Рис. 3. Разрез донной части кварцевого сталеразливочного стакана с коническим рассекателем: 1 — основная (цилиндрическая) часть стакана; 2 — дно стакана, сформованное из крупнозернистого керамобетона; 3 — конический рассекатель; 4 — лабиринтное уплотнение

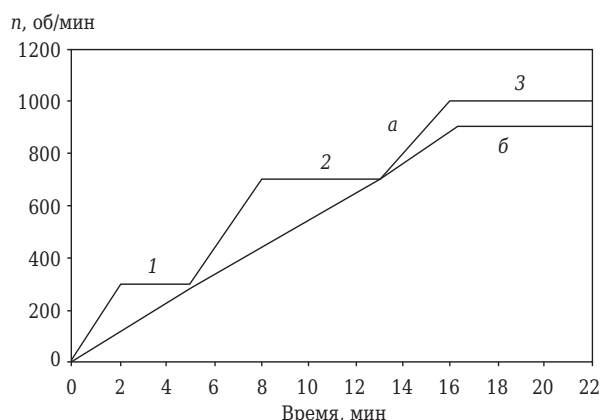


Рис. 4. Скоростные режимы центробежного формования сталеразливочных огнеупоров: а — трехступенчатый; б — одноступенчатый; остальные обозначения — в тексте

С точки зрения технологии изготовления донной части стаканов различают стаканы с коническим рассекателем и прямым дном. Стаканы с коническим рассекателем после центробежного формования и начального этапа сушки (4–6 ч в естественных условиях) устанавливают раструбом вниз, через боковые окна вводят пористые резиновые вставки до полного смыкания по осевой линии стакана. Приготовленную керамобетонную смесь влажностью 5–6 % вводят до края стаканов, которые затем подвергают выдержке и подсушке в естественных условиях в течение 24 ч. Структурообразование керамобетонного дна достигается за счет частичного обезвоживания смеси по механизму всасывания воды в подсушиваемые стенки стакана и подсушки открытой части дна. Затвердевание смеси отмечается уже при уменьшении ее влажности на 1,0–1,5 %. Структура керамобетонной части сталеразливочного стакана с коническим рассекателем показана

на рис. 3. Для формирования керамобетонной донной части в сталеразливочных стаканах с прямым дном стаканы помещаются на металлический стержень, на конце которого устанавливается резиновая прокладка, соответствующая внутреннему диаметру изделия или формуемого дна. Соответствующий объем стакана заполняется керамобетонной смесью, как в первом случае. В донной части стаканов обоих типов в процессе центробежного формования на внутренней поверхности стенки при помощи специальных приспособлений формируются кольцевые впадины, создающие при формировании керамобетонного дна лабиринтное уплотнение (см. рис. 3). Окончательная сушка изделий после формирования их донной части осуществляется при 100–120 °С в течение 2–4 ч.

Наряду с концентрацией, зерновым составом и реотехнологическими свойствами исходной формовочной системы столь же важным в технологии центробежного формования является и его режим. Задача оптимизации режима состоит в получении предельно плотного полуфабриката с одновременным требованием минимальной степени его неравноплотности, что должно достигаться при относительно непродолжительном процессе формования. Обычно применяют трехступенчатый режим формования (рис. 4, область а). Практически опробован с положительными результатами и режим, в котором скорость медленно поднимается до максимальной и после этого осуществляется выдержка — одноступенчатый режим (рис. 4, область б).

С учетом высокой степени дилатансии режим формования, как показано на рис. 4, осуществляется при ступенчатом или медленном повышении скорости (n или ω). На рис. 4 показаны два режима центробежного формования кварцевых теплозащитных труб с наружным диаметром $D_n = 150$ мм, толщиной стенки 25 мм, т. е. с $D_{вн} = 100$ мм.

На первоначальном этапе за 2 мин скорость повышается до 300 об/мин с последующей 3-мин выдержкой. На этом этапе окружная скорость ω не превышает 2,3 м/с. В последующем на протяжении 3 мин скорость поднимается до $n = 700$ об/мин с последующей 5-мин выдержкой. На заключительном этапе процесс осуществляется при $n = 1000$ об/мин. Исходя из принципа реотехнологического соответствия, выбор минимальных значений n или ω на первом этапе формования обусловлен максимальной дилатансией исходной формовочной системы. Течение столь концентрированных систем возможно только при незначительных напряжениях или скоростях сдвига. На ко-

нечной стадии первого этапа уже достигается конечное уплотнение близлежащего к форме слоя массы (рис. 4, область 1) с соответствующим уменьшением концентрации, а соответственно, и дилатансии остающейся в подвижном состоянии суспензии (рис. 4, области 2 и 3). С учетом этого второй этап осуществляется уже при существенно большей скорости. При этом понижается концентрация суспензии, что позволяет вести заключительный этап формирования при значительно большей скорости ($n = 1000$ об/мин). По отношению к наружному диаметру значение ω при этом увеличивается до 7–8 м/с. Однако с учетом того, что перед началом заключительной стадии формирования толщина отливки уже приближается к заданной, реальная скорость, исходя из внутреннего диаметра изделия, составляет 5–6 м/с. В случае одноступенчатого режима (см. рис. 4, б) увеличение частоты вращения осуществляют при $n = 55$ об/мин. Выдержку в течение 3–5 мин проводят при $n = 950 \div 1000$ об/мин.

Следует отметить, что в процессе формирования по рассмотренным режимам уровень развиваемого центробежного давления в формовочных системах весьма незначителен и на разных скоростных этапах находится в пределах 0,001–0,005 МПа. При столь низких значениях давления или аналогичных уровнях напряжения сдвига нивелируется отрицательный эффект дилатансии, проявляемый обычно предельно концентрированными ВКВС и формовочными системами на их основе [1–4, 24]. Следует отметить, что при прочих равных условиях (зерновой состав, концентрация, режим формования) продолжительность процесса значительно зависит от температуры формовочной системы и формы. Согласно исследованиям [5, 6] и опытам по формованию изделий на ПДЗ повышение температуры с 20–25 до 45–50 °С ускоряет процесс формования в 2–3 раза, т. е. имеется возможность формовать изделия за 10–12 мин.

Для расширения предельных возможностей метода изготовления полуфабриката предельной плотности были проведены исследования и промышленные опытные работы, касающиеся получения мокрым помолот исходных суспензий предельной концентрации плотностью 1,98–2,00 г/см³ ($C_V = 0,81 \div 0,83$, $W = 8,5 \div 10$ %). Основные принципы получения таких ВКВС и основные их характеристики приведены в публикации [2, с. 296]. На рис. 5 показаны исходный зерновой состав суспензии плавленного кварца, а также формовочной системы с зернистым наполнителем, а также усредненный состав полуфабриката, получен-

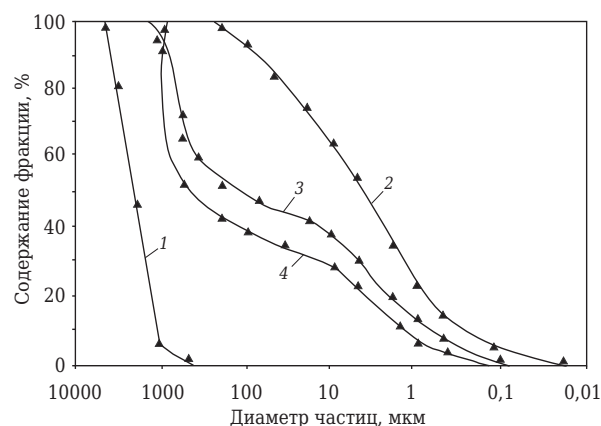


Рис. 5. Интегральные кривые зернового распределения исходного плавленного кварца (1), ВКВС плотностью 1,98 г/см³ после окончания помола (2), исходной формовочной системы для центробежного формования погружаемых стаканов (3) и частиц твердой фазы в отформованном полуфабрикате (4)

ного центробежным методом. Исходная ВКВС плавленного кварца характеризуется повышенной дисперсностью (~65 % частиц размером < 10 мкм) и достаточно высокой полидисперсностью (8 % частиц > 100 мкм). В состав ВКВС вводили предварительно смоченный сливом зернистый наполнитель из плавленного кварца с размерами частиц 0,315–1,500 мм в количестве, обеспечивающем содержание этой фракции в смеси около 40 % (кривая 3). Вследствие этого влажность формовочной смеси была снижена с 9,4 до 6,0 % ($C_V = 0,84 \div 0,85$). Таким образом, объемная концентрация такой формовочной смеси весьма близка к значению C_{Vcr} , составляющему для данного случая около 0,89. При этом суммарное содержание частиц крупнее 100 мкм составляло 50 %, а крупнее 63 мкм 55 % (45 % частиц размером < 63 мкм). Формовочную смесь в форму вводили с незначительным избытком ($K_{изб} = 5$ %). Как следует из кривой 4 рис. 5, усредненный зерновой состав отливки, полученной центробежным формованием, не столь существенно отличается от зернового состава исходной формовочной системы (кривая 3). Содержание крупных фракций (> 100 мкм) в отливке повышается только на 10 % с соответствующим пропорциональным уменьшением содержания тонкодисперсных частиц (< 10 мкм). Характерно, что удаленный после формования слив содержал также частицы размерами до 100 мкм.

Во втором опыте по центробежному формованию с применением ВКВС предельной концентрации (рис. 6) по сравнению с ВКВС, показанной на рис. 5, суспензии характеризовались существенно меньшим содержанием тонкодисперсных частиц — около 45 % ча-

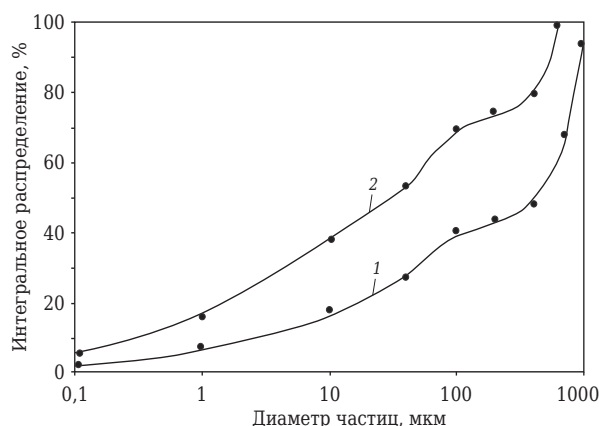


Рис. 6. Интегральные кривые зернового распределения частиц твердой фазы в отливках, полученных центробежным формованием из предельно концентрированной формовочной системы с зернистым заполнителем ($C_V = 0,85$): 1 — наружный и средний слои отливки; 2 — внутренний слой отливки

стиц размером менее 10 мкм. Центробежная отливка толщиной 30 мм, отформованная по режиму в соответствии с рис. 4, характеризовалась практически равным зерновым составом в наружном и среднем слоях. Эта часть отливки, характеризующаяся одинаковым зерновым распределением (см. рис. 6, кривая 1), по толщине составляет 22–23 мм, а по объему 80–82 %. Усредненная проба внутреннего слоя отливки (толщиной 7–8 мм, объем ~ 20 %) характеризуется зерновым составом в соответствии с кривой 2 рис. 6. В данном случае по сравнению с формованием на основе суспензий меньшей концентрации отмечается значительно меньшая разница между зерновым составом основной части отливки (кривая 1) и внутреннего слоя (кривая 2).

Если содержание частиц крупнее 100 мкм в наружном и среднем слоях отливки около 60 %, то во внутреннем слое оно составляет 30 % при $d_{\max} = 0,63$ мм, в результате чего пористость внутреннего слоя отливки не выше 16,2 %. Пористость остальной части колеблется в пределах 9,7–11,0 %. Таким образом, усредненные значения пористости полуфабриката центробежного формования за счет применения предельно концентрированных формовочных систем с зернистым заполнителем удалось снизить до 10,5–11,0 %. Опытная партия полученных по такой технологии глухонных сталеразливочных стаканов испытана на Магнитогорском металлургическом комбинате. Установлено, что удельный эрозионный износ опытных стаканов при службе оказался в 1,5 раза меньше, чем у обычных серийных керамобетонных.

Характерными особенностями полуфабриката центробежного формования, полученного из масс с зернистым заполнителем, являются его низкая влажность (4,5–5,5 %) и незначительная усадка при сушке (< 0,05 %). Это позволяет осуществлять довольно интенсивную сушку свежесформованных изделий. Кварцевые изделия рассмотренного типа обжигают при конечной температуре 1150–1170 °С, что сопровождается незначительной (до 0,2–0,4 %) линейной усадкой. Между тем показатели предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ находятся в пределах 40–60 МПа.

Из всего изложенного очевидно, что по сравнению с центробежным формованием материалов на основе ВКВС даже с повышенной плотностью применительно к формованию изделий из керамобетонных смесей процесс характеризуется целым рядом преимуществ. Прежде всего, благодаря предельному концентрированию исходной формовочной системы представляется возможным резко понизить коэффициент избытка смеси при формовании (с 20–30 до 5–10 %). Если в первом случае отмечается существенное различие плотности материала по толщине (за счет сегрегации частиц по крупности), то во втором оно практически отсутствует. И если в сливе центробежного формования кварцевой керамики из ВКВС $d_{\max}$ не превышает 15 мкм, то при формовании из керамобетонных смесей, несмотря на значительно (в 2–3 раза) меньший избыток системы, $d_{\max}$ составляет 50–100 мкм.

Центробежное формование изделий на основе ВКВС других материалов

В предыдущей статье настоящей серии [21] было отмечено, что кварцевые сталеразливочные огнеупоры характеризуются пониженной стойкостью при разливке сталей с повышенным (0,8–1,0 %) содержанием марганца. Обычно применяемые для этих марок стали корундографитовые огнеупоры обладают низкими термостойкостью и шлакоустойчивостью, а их рабочий канал при службе зарастает. Кроме того, производство этих огнеупоров связано с применением дорогостоящих изостатических прессов, сложной и дорогостоящей пресс-оснастки, с глазурованием и высокотемпературным обжигом в специальных средах. В этой связи в нашем изобретении [16] была поставлена задача разработки способа изготовления сталеразливочного огнеупора, который бы одновременно характеризовался как повышенной термостойкостью, так и химической стойкостью при разливке сталей различного состава, а производство без дорогостоящего и

сложного оборудования. В качестве основного метода формования принят центробежный.

Исходным базовым материалом (или системой) для получения изделий является ВКВС (влажность 11–14 %) на основе высокоглиноземистого материала с содержанием 60–90 % Al_2O_3 и полидисперсным зерновым составом (содержание частиц диаметром < 5 мкм 20–45 %). При получении исходных суспензий вводят разжижающие добавки и соблюдают основные принципы, необходимые при получении ВКВС [4]. Для создания термостойкой структуры материала в состав формовочной смеси вводят зернистый наполнитель на основе высокоглиноземистого материала (плавленный или спеченный муллит, шамот высокоглиноземистого состава) с размерами частиц 0,1–5,0 мм и карбид кремния с размерами частиц 0,05–0,50 мм. Общее содержание наполнителя в массе (по сухому веществу) составляет 40–50 %, т. е. содержание тонкодисперсной части, вводимой посредством ВКВС высокоглиноземистого состава, составляет 50–60 %. Соотношение материала в наполнителе: высокоглиноземистый материал 50–70 %, карбид кремния 30–50 %. С учетом высокой теплопроводности SiC в составе материала он выполняет функции компонента, повышающего термостойкость изделия, а также его шлакоустойчивость. Размер частиц наполнителя высокоглиноземистого компонента выбирают, исходя из толщины формовочного изделия. Если для получения относительно тонкостенных погружаемых стаканов (толщина стенки 15–25 мм) применяют наполнитель фракции от 0,05–1,0 до 0,1–2,0 мм, то для толстостенных изделий (50–80 мм) максимальный размер наполнителя может быть повышен до 3–5 мм.

Способ изготовления сталеразливочных огнеупоров предлагаемого состава состоит в следующем. Высокоглиноземистый материал подвергается мокрому помолу при соблюдении технологических параметров, позволяющих получить ВКВС. Для ускорения процесса допускается введение добавки SiO_2 в виде слива [2]. Полученная суспензия подвергается стабилизации гравитационным механическим перемешиванием в течение 8–24 ч. При этом введением щелочных добавок можно корректировать pH суспензии. Максимальная текучесть при постоянной влажности достигается при pH 9,8–10,4.

Заполнители в требуемом соотношении подвергаются смешиванию в смесителе (типа бетономешалки), далее при необходимости вводится слив центробежного литя и перемешивание осуществляется в течение 3–5 мин, затем вводится суспензия. После непро-

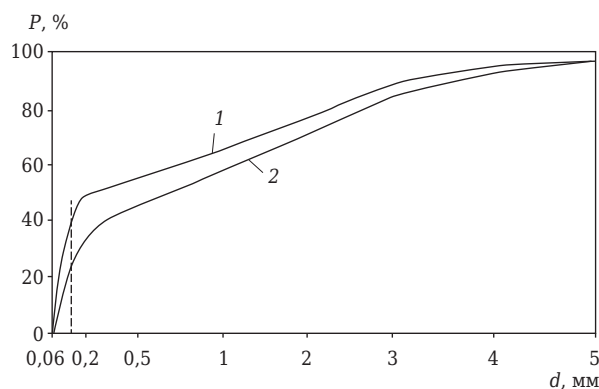


Рис. 7. Интегральные кривые зернового распределения твердой фазы исходной муллитокорундовой керамобетонной смеси (1) и сформованного из нее центробежным методом изделия (2): P — содержание фракций; d — диаметр частиц

должительного (5–10 мин) смешения полученную таким образом формовочную систему с низкой влажностью (5–6 %) используют для центробежного формования. Учитывая, что ВКВС высокоглиноземистых материалов, а соответственно, и формовочных систем на их основе характеризуются дилатантным или тиксотропно-дилатантным характером течения, формование изделий осуществляется при скоростных режимах, близких к показанным на рис. 4. Исследовательские работы по изготовлению и испытанию опытных партий погружаемых стаканов были проведены в ОАО «Динур» с использованием ВКВС на основе плавленого муллита, боксита и смеси боксит + плавленый кварц. В качестве наполнителей при этом опробованы муллит, корунд, карбид кремния и их смеси. Одна из партий стаканов, полученных на основе ВКВС муллита и комбинированного муллитокорундового наполнителя, показала положительные результаты при разливке марганцовистой стали на НЛМК. Износ стаканов оказался при этом в 1,5 раза ниже, чем у кварцевых керамобетонных.

В процессе отработки технологии огнеупоров с рассмотренными составами впервые было показано, что в случае необходимости центробежным методом могут быть отформованы более массивные и толстостенные огнеупорные изделия (по сравнению со сталеразливочными кварцевыми стаканами и трубами). При этом может быть значительно укрупнен состав огнеупорного наполнителя. Центробежный метод был успешно апробирован применительно к формованию керамобетонов не только кварцевого, но и муллитокорундового, а также муллитокорундкремниевых составов [22]. Исходные формовочные системы для центробежного формования этих керамобетонов характеризуются



Рис. 8. Центробежноформованное трубчатое изделие диаметром 300 мм из химически стойкого кремнеземистого керамобетона

высоким (массовая доля 50–65 %) содержанием огнеупорного заполнителя с $d_{\max} = 1 \div 5$ мм. В процессе формования, сопровождающегося «сжатием» системы (уплотнение средних и крупных частиц с переходом в слив части высокодисперсных), содержание заполнителя в отформованном материале повышается до 65–80 % с соответствующим уменьшением содержания тонкодисперсной (матричной) составляющей, частично удаляемой со сливом.

В качестве характерного примера, иллюстрирующего особенности центробежного способа формования, на рис. 7 сопоставлены интегральные кривые зернового распределения исходной формовочной системы и сформованного материала при изготовлении стакана-коллектора на основе муллитокорундового керамобетона (толщина изделия 45 мм). Исходная формовочная система содержит 40 % тонкодисперсной составляющей, вводимой посредством высококонцентрированной ($C_V \approx 0,71$) ВКВС плавного в ОАО «Динур» муллита с добавкой SiO_2 [26], и 60 % сложного (муллит + корунд) полидисперсного (0,063–5,000 мм) заполнителя. Смесь этого состава с $C_V = 0,84$ и влажностью около 5 % после центробежного формования при незначительной (3–4 м/с) окружной скорости вращения позволяет получить низкопористый (13–14 %) высокоплотный полуфабрикат на основе формовочных систем со значительно более крупным зерновым составом. Из рис. 7 следует, что по сравнению с исходной смесью содержание матричной (вязущей) составляющей в последнем случае понижается до 22 % с соответствующим ростом

доли зернового заполнителя до 78 % (кривая 2). При этом содержание крупнозернистой фракции 2–5 мм составляет около 30 %.

Применительно к муллитовым керамобетонам исследован метод центробежного формования в сопоставлении с методами вибролитья и вибропрессования. При этом для формования были использованы составы масс, соответствующие кривым 1 и 2 на рис. 7. При влажности масс 4,5–4,8 % методами вибролитья и вибропрессования были получены образцы керамобетонных с исходной (после сушки) пористостью 16–17 % и $\sigma_{сж} = 5 \div 11$ МПа; пористость керамобетонных центробежного формования при аналогичном зерновом составе оказалась заметно ниже (13–14 %). Этот эффект обусловлен специфическими особенностями метода. Если при применении вибролитья и вибропрессования в сформованном керамобетоне, как правило, содержатся макропоры (захваченный воздух), то в керамобетоне, сформованном центробежным методом, этот вид пор отсутствует. Кроме того, при центробежном формовании концентрация твердой фазы в вязущем (матрице) может быть выше, чем у исходной суспензии. В виброформованных керамобетонах эффект «сжатия» вязущей фазы (матрицы бетона) не достигается. Кроме того, было установлено, что метод центробежного формования с применением предельно концентрированных формовочных систем представляется весьма перспективным, и не только применительно к изделиям, имеющим форму тел вращения. По этой технологии могут быть получены весьма крупногабаритные блоки, фасонные огнеупоры.

В работах [30, 31] метод центробежного формования изучен при получении спеченной алюмосиликатной керамики. Отличительными особенностями применяемых при этом ВКВС являются более высокая их дисперсность ($d_{\max} = 20 \div 30$ мкм) и пониженная степень полидисперсности. Эти отличия обусловлены необходимостью спекания материала со значительной (до 3–5 %) усадкой, что возможно только в случае относительно равномерной дисперсности полуфабриката по толщине стенки. Этим способом получены образцы цилиндрических электроизоляторов не только алюмосиликатного, но и кордиеритового состава [27, 28].

Метод центробежного формования рассматривается в качестве перспективного применительно к технологии строительных кремнеземистых керамобетонных (ВКВС кварцевого песка как вязущее и полифракционный кварцит или песок в качестве заполнителя). Предварительными экспериментами установлено, что подобные керамобетоны могут оказаться

перспективными в качестве химически стойкого материала при строительстве и эксплуатации городских канализационных магистралей [4, с. 550]. Эта проблема в настоящее время весьма актуальна, так как для применяемых при этом строительных цементных бетонов характерны при эксплуатации их разъедание и разрушение под воздействием выделяющегося сероводорода, образующего в водонасыщенной атмосфере серную кислоту. Кварцевые керамобетоны абсолютно устойчивы по отношению к серной кислоте, что свидетельствует о перспективности их применения для этой цели.

В проведенных нами исследованиях [29, 30] отработаны режимы центробежного формования трубчатых изделий из химически стойкого кремнеземистого керамобетона диаметром 300 мм (рис. 8). При этом содержание заполнителя на основе рядовых песков (0,5–5,0 мм) варьировали в пределах 65–75 %, а содержание ВКВС на основе кварцевого песка — в пределах 25–35 %. Пористость материала при этом составляла 12–15 %. Высокая прочность таких керамобетонов ($\sigma_{сж} = 50 \div 70$ МПа) достигалась введением в исходный состав незначительной (1,0–1,5 %) добавки высокодисперсного порошка силикат-глыбы*. Упрочнение по УХАКС-механизму при этом происходило в процессе сушки при 100–120 °С [4, с. 569].

Все изложенные в статье примеры центробежного формования относились к формовочным системам, отличающимся дилатантным или тиксотропно-дилатантным характером течения. Между тем этот метод может оказаться перспективным и для формования систем, отличающихся сильно выраженным тиксотропным

* Работы проведены совместно с П. В. Дякиным и Д. В. Горбачёвым.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.
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.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 274 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Основные параметры и закономерности процесса / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская,

характером течения. Ранее [5, 6] было показано, что на основе скоагулированной и поэтому тиксотропной ВКВС плавленного кварца (понижение pH до 2–3) центробежным формованием можно получить полуфабрикат с меньшей пористостью, чем при шликерном литье. Отсюда следует, что и в ряде других случаев (например, для материалов, образующих суспензии с преимущественным тиксотропным характером течения) при центробежном литье возможно получение полуфабриката с большей плотностью, чем при обычном шликерном литье или прессовании. Так, в одной из японских работ, рассмотренной в публикации [2], отмечается, что на основе водных суспензий Al_2O_3 с добавкой полиакриламмония при центробежном литье получены отливки кажущейся плотностью 2,70–2,73 г/см³, что значительно выше плотности отливок при шликерном литье (2,40–2,60 г/см³) и прессовании (2,2 г/см³). При этом получены трубы длиной 2,5 м и диаметром 15 см. Отмечается возможность изготовления этим способом многослойных и пористых изделий.

Таким образом, впервые в области производства керамических и огнеупорных изделий в широких промышленных масштабах реализован новый и перспективный метод центробежного формования. Применительно к производству кварцевых огнеупоров внедрение этого метода с применением предельно концентрированных систем на основе ВКВС плавленного кварца позволило осуществить значительный скачок в области как качества (стойкости) изделий, так и технико-экономических показателей их производства. Приведены примеры применения центробежного формования в технологии и других материалов и керамобетонов на основе ВКВС.

О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1991. — № 11. — С. 2–6.

Pivinskii, Yu. E. Centrifugal casting of ceramics. Main parameters and the regularities of the process / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1991. — Vol. 32, № 11/12. — P. 551–558.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение центробежного литья керамики. Свойства отливок / Ю. Е. Пивинский, Т. И. Литовская, О. Н. Самарина [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 6–9.

Pivinskii, Yu. E. Centrifugal casting of ceramics and properties of the castings / Yu. E. Pivinskii, T. I. Litovskaya, O. N. Samarina [et al.] // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 3. — P. 138–143.

7. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

8. **Ахвердов, И. Н.** Железобетонные напорные центрифугированные трубы / И. Н. Ахвердов. — М. : Стройиздат, 1967. — 164 с.
9. **Austin, C. R.** Centrifugal slip casting / C. R. Austin, G. H. Duncombe // Bull. Amer. Ceram. Soc. — 1941. — Vol. 20, № 4. — P. 113–116.
10. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М. : Металлургия, 1977. — 240 с.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. В 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
12. **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.
13. **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.
14. **А. с. 165289.** Способ формования керамических изделий / Ю. Е. Пивинский, И. Б. Волчек, Е. В. Рожков ; заявл. 03.04.89 ; опубл. 08.02. 91, Бюл. № 21.
15. **А. с. 1628460.** Способ формования сталеразливочных стаканов / И. Б. Волчек, Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, Е. В. Рожков ; заявл. 31.07.89 ; опубл. 15.10.90.
16. **Пат. 2122534 Российская Федерация.** Способ изготовления литого сталеразливочного огнеупора / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В. ; заявл. 24.07.97 ; опубл. 27.11.98, Бюл. № 33.
17. **Пат. 21009714 Российская Федерация.** Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З. ; заявл. 27.02.97 ; опубл. 23.02.98, Бюл. № 12.
18. **Пат. 2109713 Российская Федерация.** Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных стаканов / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В., Нагинский М. З. ; заявл. 27.02.97 ; опубл. 23.04.98, Бюл. № 12.
19. **Пат. 2272012 Российская Федерация.** Способ изготовления кварцевых сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М. ; заявл. 22.08.05 ; опубл. 20.03.06, Бюл. № 8.
20. **Пат. 2153481 Российская Федерация.** Способ изготовления керамобетонных сталеразливочных огнеупоров / Пивинский Ю. Е., Гришпун Е. М., Рожков Е. В. ; заявл. 18.06.98 ; опубл. 27.07.00, Бюл. № 21.
21. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавящего кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы — основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 3. — С. 15–24.
23. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : СПбГТИ (ТУ), 2001. — 174 с.
25. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и седиментационные свойства керамических суспензий с зернистым наполнителем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1972. — № 4. — С. 52–57.
- Pivinskii, Yu. E.** Rheological and sedimentation properties of ceramic suspensions containing granular aggregates / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1972. — Vol. 13, № 3. — P. 264–270.
26. **Пивинский, Ю. Е.** Реология в технологии керамики и огнеупоров. Полидисперсность и дилатансия ВКВС смешанного состава / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 11. — С. 24–27.
- Pivinskii, Yu. E.** Rheology in manufacturing ceramics and refractories. Polydispersity and dilatancy of HCBS of a mixed composition / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 1998. — Vol. 39, № 11/12. — P. 415–418.
27. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Д. В. Горбачёв, С. А. Стрельцов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 2. — С. 30–41.
- Pivinskii, Yu. E.** Preparation and some properties of sintered aluminosilicate ceramic based on HCBS. Part I / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, D. V. Gorbachev, S. A. Strel'tsov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 54–63.
28. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и некоторые свойства спеченной алюмосиликатной керамики на основе ВКВС. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Д. В. Горбачёв, С. А. Стрельцов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 145–154.
- Pivinskii Yu. E.** Preparation and some properties of sintered aluminosilicate ceramic based on HCBS. Part II / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, D. V. Gorbachev, S. A. Strel'tsov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 120–128.
29. Строительная технология Пивинского Ю. Е. (коллонка главного редактора). // http://www.mirmonolita.ru/chief_editor/999999/315/html, 2012.
30. **Петров В.** Дом из песка / Липецкая газета. 05.06.2012. — С. 1,2 ; <http://www.Lpgzt.ru/article/23630.html>. ■

Получено 24.10.14
© Ю. Е. Пивинский, 2015 г.

М. Шнабель¹ (✉), А. Бур¹, Р. Кокегей-Лоренц², Д. Шмидтмайер², Д. Даттон³

¹ Компания «Almatis GmbH», г. Франкфурт-на-Майне, Германия

² Компания «Almatis GmbH», г. Людвигсхафен-на-Рейне, Германия

³ Компания «Almatis UK Ltd», г. Стоурбридж, Соединенное Королевство

УДК 666.974.2.017:666.762.1.017]:620.16(420)(417)

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ МАТРИЦЫ

За последние десятилетия неформованные огнеупоры получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Сегодня они активно эксплуатируются в подверженных износу зонах футеровки, в которых ранее применяли только штучные огнеупоры. В отличие от обожженных огнеупорных изделий для получения необходимых свойств неформованная продукция требует спекания непосредственно в тепловом агрегате. Температура службы часто не превышает 1200 °С и не обеспечивает должного спекания огнеупорного бетона. Однако при эксплуатации в диапазоне средних температур к бетонам также предъявляются повышенные требования к химической стойкости, механической прочности или абразивной устойчивости. Важной составляющей огнеупорного бетона является связующая матрица. Она определяет не только технологические и прочностные свойства, но и общие эксплуатационные характеристики. Кальцинированный и реактивный глинозем наряду с диспергирующими добавками существенно влияет на водопотребность, сроки схватывания и прочность. Оптимизация гранулометрического состава тонко- и ультрадисперсных компонентов, включая вяжущие материалы, может улучшить не только технологические свойства бетона, но и его физические характеристики, в частности при средних температурах. В настоящей статье рассмотрено влияние порошков глинозема на качество матрицы бетона в интервале средних температур и представлены способы дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик низкоцементных бетонов.

Ключевые слова: *низкоцементные огнеупорные бетоны (НЦОБ), матрица, кальцинированный и реактивный глинозем, диспергирующий глинозем, водопотребность, предел прочности при сжатии, текучесть, триполифосфат натрия (ТПФ), гексаметафосфат натрия (ГМФН).*

ВВЕДЕНИЕ

Более 20 лет большинство предприятий по производству огнеупорных материалов специализировались на изготовлении низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ). Их составы практически не изменились с момента создания, за исключением некоторых сырьевых компонентов, замена которых была вызвана экономическими причинами. Зададимся вопросом, насколько целесообразны научно-исследовательские работы в области подобных «простых» смесей?

С течением времени изменились требования, предъявляемые к огнеупорным бетонам в службе. Основным требованием стало увеличение продолжительности кампании и, как следствие, улучшение экономических показателей благодаря оптимальному соотношению цены и качества. Изготовление футеровки из огнеупорного бетона может производиться в

сложных климатических условиях. Эта работа также может быть связана с перевозками на дальние расстояния и не всегда выполняться специально обученным персоналом. В силу этих обстоятельств возникает потребность в огнеупорных материалах, не только обладающих улучшенными служебными свойствами, но и технологичных для упрощения процесса изготовления футеровки. Эти критерии можно обобщить следующим образом:

- простота укладки (виброуплотнение, саморастекающийся бетон, перекачивание бетононасосом);
- быстрое увлажнение (замешивание);
- контролируемое и гарантированное схватывание;
- устойчивость к колебаниям температур;
- короткое время, предшествующее снятию опалубки или извлечению из формы;
- длительные сроки хранения (устойчивость к старению).

Таким образом, для улучшения эксплуатационных характеристик необходимо внимательно изучить состав «простых» смесей. Огнеупорный бетон состоит из двух частей: заполнителя и более мелких порошков (ма-



М. Шнабель

E-mail: marion.schnabel@almatis.com

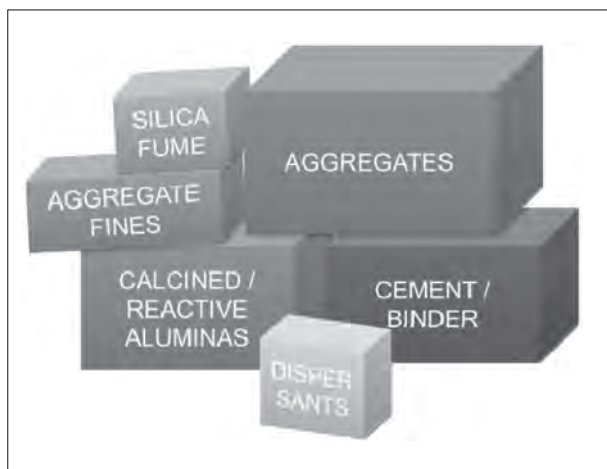


Рис. 1. Состав дефлокуированных низкоцементных и ультранизкоцементных огнеупорных бетонов

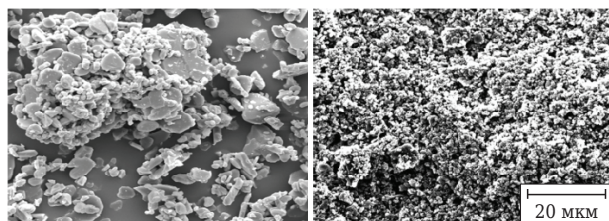


Рис. 2. Микрофотография кальцинированного (слева) и реактивного (справа) глинозема

трицы). На долю заполнителя, к которому относят все компоненты с размерами частиц более 45 мкм, приходится 65–75 % общей массы смеси. В качестве зернистой составляющей в промышленных масштабах часто используют шамот, боксит, коричневый электрокорунд, андалузит или их комбинации.

С 2011 г. компания «Almatis» выпускает спеченный заполнитель марки BSA 96 для более жестких условий эксплуатации. Качество этих сырьевых материалов во многом определяет свойства огнеупорного бетона [1]. Матрица дефлокуированного огнеупорного бетона обычно включает пять типов сырьевых компонентов: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, кальцийалюминатный цемент, добавки для диспергирования и регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель (рис. 1). Цемент и тонкодисперсный наполнитель (< 45 мкм) имеют сравнительно большой медианный диаметр частиц d_{50} и характеризуются широким распределением частиц по размерам. Они относятся к крупнодисперсной составляющей матрицы, в то время как микрокремнезем и реактивный глинозем — к тонкодисперсной, с $d_{50} < 1$ мкм [2].

Несмотря на то, что доля компонентов матрицы в составе бетона составляет только

25–35 %, их качество сильно влияет на характеристики бетона:

- растекаемость (через водопотребность);
- технологичность (время замешивания и сроки схватывания);
- прочность (после выдержки при комнатной температуре, сушки при 110 °С) и высокотемпературную прочность;
- постоянство объема и износостойкость при температуре службы.

Это означает, что матрица представляет особый интерес для поиска решений по улучшению качества бетона.

Е-SY 1000 — СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ РЕАКТИВНЫЙ ГЛИНОЗЕМ

При использовании заполнителя с низким содержанием Al_2O_3 в состав дефлокуированного бетона кроме микрокремнезема часто вводят кальцинированный глинозем, чтобы повысить огнеупорность матрицы за счет более высокого содержания Al_2O_3 [3]. При этом влияние глинозема на гранулометрический состав смеси зачастую не учитывается. В результате этого выпускаемая продукция не обладает оптимальными свойствами. Тонкомолотый кальцинированный глинозем может иметь показатель d_{50} , близкий к d_{50} реактивного глинозема средней крупности. Тем не менее эти разновидности глинозема обнаруживают существенные различия (рис. 2).

В кальцинированном глиноземе присутствуют недоизмельченные пористые агломераты, сложенные отдельными кристаллами Al_2O_3 , которые поглощают часть воды затвердения и поэтому влияют на текучесть бетона. В результате этого при укладке бетона приходится добавлять больше воды для обеспечения необходимых формовочных свойств. В свою очередь, реактивный глинозем измельчен до первичных кристаллов (монокристаллов). Значение d_{50} мономодального реактивного глинозема сопоставимо с диаметром монокристаллов, которые не имеют пор и, следовательно, не поглощают воду.

В зависимости от характера распределения частиц по размерам реактивный глинозем подразделяется на две группы: мономодальный и мультимодальный. Для формирования желаемой упаковки частиц мономодальный реактивный глинозем, схожий по зерновому строению с реактивным глиноземом СТС 20, необходимо комбинировать с другими материалами, например с микрокремнеземом, частицы которого заполняют поры ультрадисперсного диапазона. В восстановительной атмосфере, в которой при-

менение SiO_2 нежелательно, в качестве ультрадисперсного компонента может использоваться реактивный глинозем, например марки RG 4000. Под мультимодальным зерновым строением понимается характеристика, имеющая более одного пика на кривой распределения частиц по размерам. Глинозем марок E-SY — это синтетический мультимодальный реактивный глинозем, получаемый путем совместного помола. В результате этого конечный продукт имеет более однородный состав и улучшенные реологические свойства по сравнению с однокомпонентными составами. Глинозем E-SY 1000 представляет собой синтетический глинозем с бимодальным гранулометрическим составом и типичным $d_{50} = 1,9$ мкм, удельная поверхность (БЭТ) равна $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Зерновой состав характеризуется высоким содержанием ультратонкой фракции и некоторым количеством более крупного материала размерами до 45 мкм (рис. 3). Бетонные смеси, содержащие E-SY 1000, быстро увлажняются и легко замешиваются, поэтому для приготовления бетона пригодны менее энергоемкие смесители, например шнековые или обычные гравитационного типа [4, 5].

Для сравнительной оценки влияния кальцинированного, реактивного и специализированного глинозема на водопотребность бетонной смеси и прочность использовали бетон на основе BSA 96. Химический состав бетона оставался неизменным за счет добавки табулярного глинозема марки T60/T64 фракции мельче 0,045 мм. Составы экспериментальных смесей представлены в таблице. На рис. 4 показана водопотребность трех разных составов бетона при одинаковой растекаемости. Водопотребность бетона состава 1, содержащего 10 % кальцинированного глинозема СТ 9 FG, находится на достаточно низком уровне — 4,7 % благодаря присутствию в его составе диспергирующего глинозема и тонкомолотого наполнителя строго определенного гранулометрического состава в виде табулярного глинозема T60/T64. При замещении кальцинированного глинозема СТ 9 FG на мономодальный реактивный CTC 20 (бетон состава 3) водопотребность снижается на 0,2 %. Дальнейшее повышение эффективности упаковки частиц в матрице бетона и уменьшение добавки воды до 4,2 % наблюдается при использовании специализированного реактивного глинозема E-SY 1000 (бетон состава 2). Уменьшение водопотребности бетонной смеси на 0,5 % предполагает уменьшение открытой пористости бетона на 1,2–1,7 об. % наряду с улучшением прочностных характеристик бетона, стойкости к эрозии и истиранию.

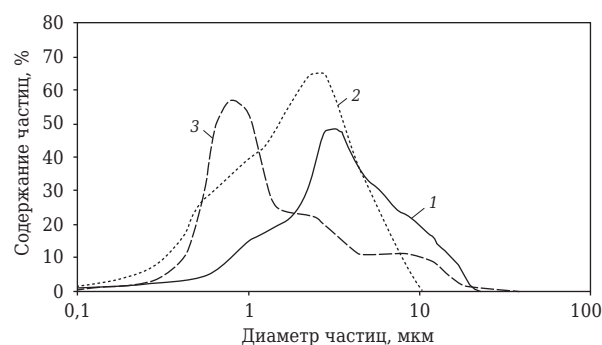


Рис. 3. Кривые распределения частиц по размерам (Cilas) кальцинированного глинозема СТ 9 FG (1) и реактивного CTC 20 (2) и E-SY 1000 (3)

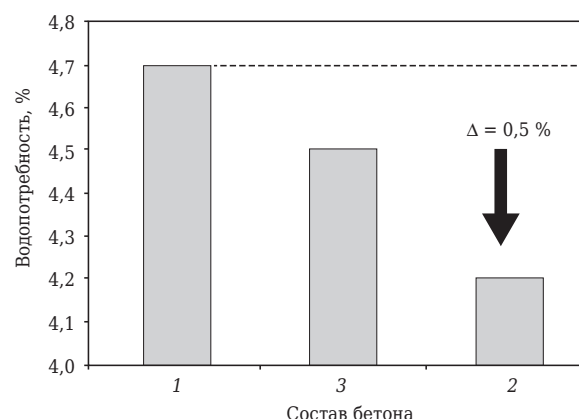


Рис. 4. Водопотребность бетона составов 1–3, содержащих в матрице глинозем разных типов

Составы бетонов, содержащих в тонкомолотой части (матрице) микрокремнезем и глинозем разных типов

Компонент	Состав бетона		
	1	2	3
Коричневый спеченный глинозем BSA 96 фракции, мм:			
3–6	25	25	25
1–3	20	20	20
0,5–1	15	15	15
< 0,5	15	15	15
Глинозем:			
табулярный T60/T64 (< 45 мкм)	7	–	7
кальцинированный СТ 9 FG	10	–	–
реактивный:			
E-SY 1000	–	17	–
CTC 20	–	–	10
Микрокремнезем 955 U	3	3	3
Цемент СА-270	5	5	5
Добавки:			
M-ADS 1	0,5	0,5	0,5
M-ADW 1	0,5	0,5	0,5

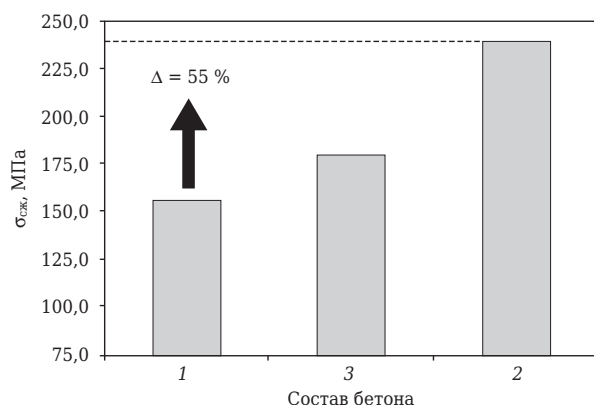


Рис. 5. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ бетона составов 1–3, содержащих в матрице глинозем разных типов (после обжига при 800 °C в течение 5 ч)

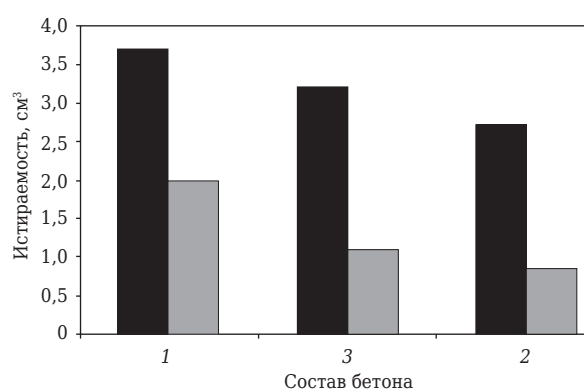


Рис. 6. Истираемость вибролитых бетонов на основе глинозема разных типов при 20 °C по ASTM C 704 (■) и 1200 °C (■)

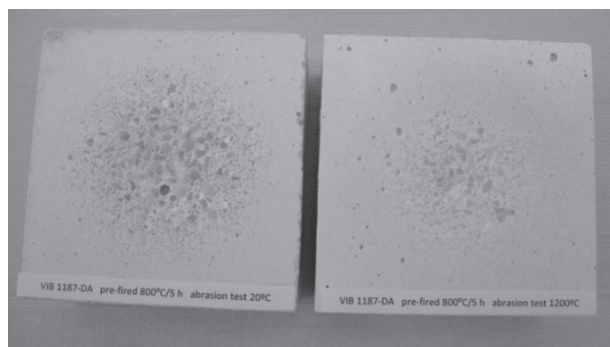


Рис. 7. Образцы из НЦОБ на основе BSA 96, микрокремнезема и реактивного глинозема E-SY 1000 после испытаний на истираемость при 20 (слева) и 1200 °C (справа)

В промышленности температура технологических процессов часто недостаточно высока для начала формирования в бетоне керамической связки. Поэтому его прочность определяется главным образом плотностью упаковки компонентов и силами адгезии между ультрадисперсными частицами. Можно предположить, что смеси, в состав которых

входит микрокремнезем, содержат достаточное количество коллоидных частиц. Однако, как показано на рис. 5, добавка реактивного глинозема ведет к дальнейшей оптимизации состава таких смесей. В результате замены кальцинированного глинозема СТ 9 FG на реактивный E-SY 1000 $\sigma_{сж}$ бетона после обжига при 800 °C в течение 5 ч увеличился на 55 %.

Существенный рост показателей механической прочности бетона при средних температурах обуславливает его высокую абразивную стойкость. Согласно ASTM C 704 истираемость бетона на основе глинозема E-SY 1000 при комнатной температуре составила менее 3 см³ (рис. 6). На основании стандарта Немецким институтом огнеупоров и керамики (DIFK), г. Хёр-Гренцхаузен, была разработана методика определения истираемости при повышенных температурах. Результаты испытаний на истираемость при 1200 °C оказались даже лучше — менее 1 см³. Это можно объяснить прочным сцеплением зерен спеченного заполнителя BSA 96 с плотной и стабильной при высоких температурах матрицей бетона (рис. 7).

ДИСПЕРГИРУЮЩИЙ ГЛИНОЗЕМ M-ADS, M-ADW

Одно из важнейших условий при замешивании НЦОБ — равномерное распределение компонентов матрицы. Выполнение этого условия раскрывает в полной мере преимущества плотной упаковки компонентов в виде резкого снижения объема воды затворения и улучшения реологических свойств. Для разрушения агрегатов из высокодисперсных частиц используют диспергаторы. Другие добавки влияют на процессы гидратации цемента и являются регуляторами срока схватывания. Среди традиционных диспергаторов можно выделить фосфаты: триполифосфат натрия (ТПФ), гексаметафосфат натрия (ГМФН) и их комбинации. Они до сих пор используются в НЦОБ, предназначенных для эксплуатации при средних температурах. В бетоны, дефлокулированные фосфатами, для регулирования времени живучести и срока схватывания вводят замедлители процесса твердения, например лимонную кислоту или лимоннокислый натрий.

Диспергирующие глиноземы — это высокоэффективные диспергаторы нового поколения, которые одновременно выполняют две функции: эффективно диспергируют частицы в неформованных смесях и позволяют корректировать скорость твердения бетона с учетом индивидуальных требований. Для неформованных масс, содержащих добавки микрокремнезема, приме-

няют диспергирующие глиноземы двух типов: замедлители твердения M-ADS 1, M-ADS 3 (более сильный замедлитель) и ускоритель — M-ADW 1. Замедлитель и ускоритель используют совместно в заранее установленной пропорции, обеспечивающей желаемые сроки твердения. Согласно рекомендациям, общее количество диспергирующего глинозема, вводимого в неформованные смеси, составляет примерно 1 мас. %. Этого количества достаточно для эффективного диспергирования частиц смеси при любом соотношении замедлителя S и ускорителя W (рис. 8).

По сравнению с классическими дефлокулянтами на основе фосфатов диспергирующий глинозем обеспечивает ряд преимуществ:

- более эффективное снижение водопотребности и, как следствие, увеличение механической прочности и стойкости к истиранию;
- регулирование времени живучести бетона при незначительном влиянии на начало твердения;
- увеличение срока хранения бетонной смеси.

На рис. 9 показано сравнительное влияние диспергирующего глинозема и комбинации ТПФ с лимонной кислотой на некоторые свойства бетона. В экспериментальных бетонах составов 1 (с кальцинированным глиноземом) и 3 (с мономодальным реактивным глиноземом) диспергирующие глиноземы M-ADS 1, M-ADW 1 были заменены на 0,05 % ТПФ и 0,01 % лимонной кислоты. Воду добавляли в количестве, необходимом для достижения растекаемости исходных составов. В обоих случаях водопотребность увеличилась на 0,5 %. Соответственно показатели прочности после обжига (800 °С, 5 ч) ниже у составов, содержащих ТПФ и лимонную кислоту.

После укладки бетона особое значение приобретает характер нарастания прочности. При извлечении шаблона важно быть уверенным в том, что бетон набрал необходимую прочность в заданный промежуток времени. Нарастание прочности связано с гидратацией цементного вяжущего. О ходе гидратации цемента в НЦОБ можно судить по температуре экзотермической реакции. Нарастание прочности бетона и экзотермический максимум хорошо коррелируют между собой (рис. 10). При использовании диспергирующих глиноземов потеря бетоном текучести и начало набора прочности соответствуют времени начала экзотермической реакции.

На рис. 11 показано изменение температуры экзотермической реакции в экспериментальных бетонах составов 1 и 2, содержащих ТПФ и лимонную кислоту или диспергирующие глиноземы. Наблюдаются замедление процесса гидратации и, как следствие, твердения бе-

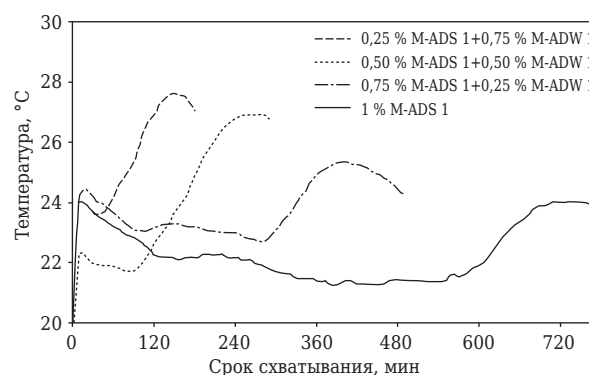


Рис. 8. Влияние различных комбинаций диспергирующих глиноземов на срок схватывания бетона. Характер протекания экзотермической реакции в НЦОБ на основе шамота (содержит микрокремнезем)

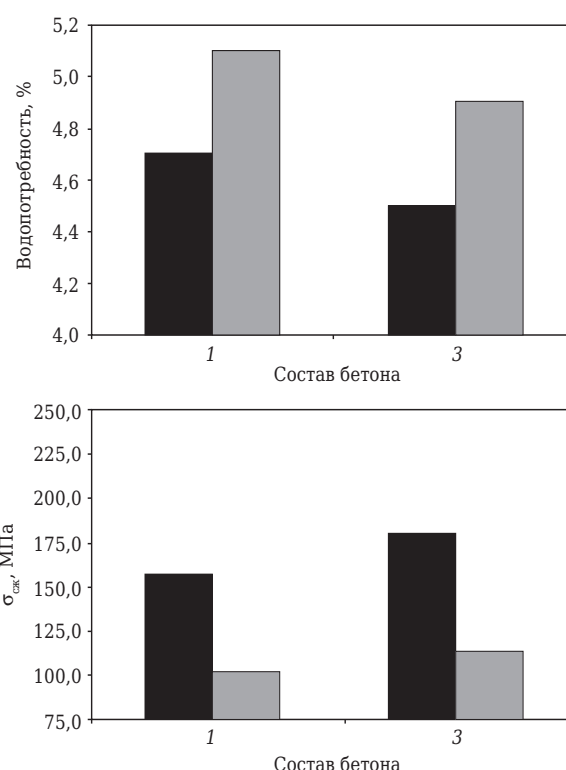


Рис. 9. Изменения водопотребности и $\sigma_{сж}$ бетона после обжига (800 °С, 5 ч) при замене M-ADS 1 и M-ADW 1 (■) на ТПФ и лимонную кислоту (■)

тона в присутствии ТПФ и лимонной кислоты. Время появления максимума экзотермической реакции у бетонов с добавкой диспергирующего глинозема наблюдается после 6–8 ч, в то время как у бетонов с ТПФ — после 12 ч. Этот эффект проявляется в лабораторных условиях при 20 °С и усугубляется с понижением температуры [6]. Следует отметить, что для смесей, содержащих фосфаты, характерна первоначальная, менее выраженная экзотермическая реакция, предшествующая основной. Ее пик соответствует потере текучести и не-

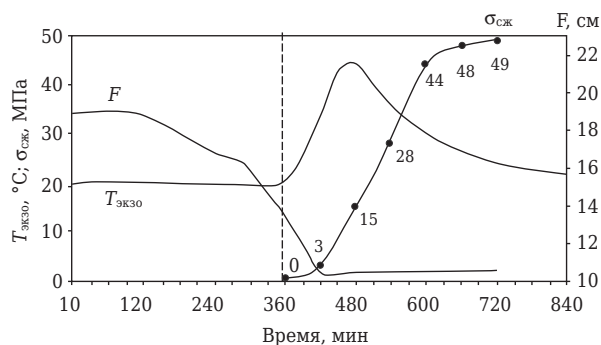


Рис. 10. Взаимосвязь температуры протекания экзотермической реакции $T_{\text{экзо}}$ в бетоне, его текучести F и набора прочности $\sigma_{\text{сж}}$

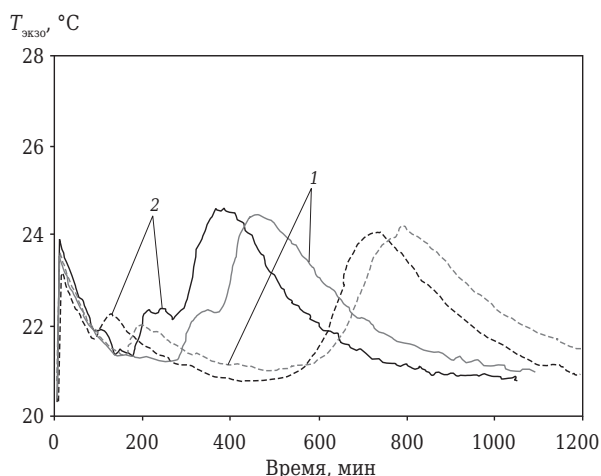


Рис. 11. Сопоставление экзотермических реакций в экспериментальных бетонах составов 1 (серое) и 2 (черное): сплошные линии — с диспергирующими глиноземами M-ADS и M-ADW; пунктирные линии — с ТПФ и лимонной кислотой

которому загустеванию бетона. В ряде случаев он рассматривается как начало твердения, но в действительности совершенно не связан с основными процессами гидратации, обуславливающими твердение бетона и безопасное извлечение шаблона. В действительности раннее загустевание в сочетании с относительно длительным схватыванием бетона, содержащего ТПФ и лимонную кислоту, существенно повышает риск оползания или повреждения футеровки при извлечении шаблона. И наоборот, регулирование срока схватывания путем изменения соотношения диспергирующих глинозёмов, замедлителя и ускорителя (см. рис. 8) обеспечивает необходимую технологическую надежность при изготовлении монолитной футеровки или бетонных изделий.

Другое преимущество диспергирующих глинозёмов перед классическими системами на основе фосфатов и лимонной кислоты — замедление старения сухих бетонных смесей.

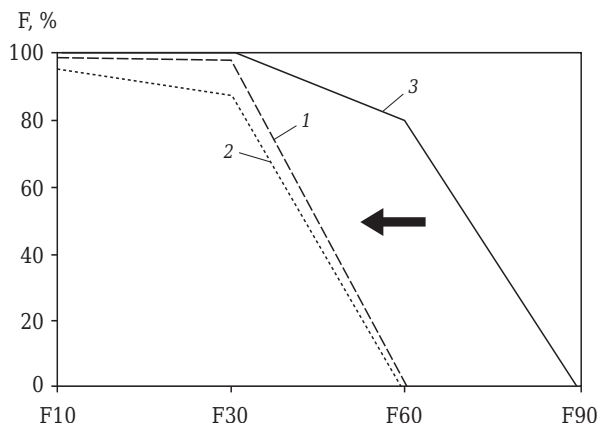


Рис. 12. Изменение текучести НЦОБ с диспергирующими глиноземами (0,5 % M-ADS и 0,5 % M-ADW) через 30 (1) и 332 сут хранения (2); 3 — свежеприготовленная смесь

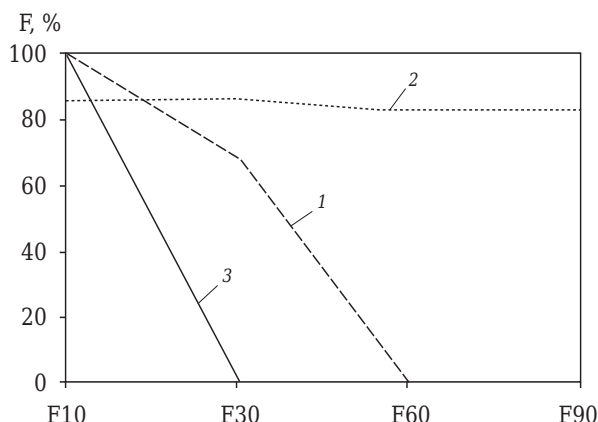


Рис. 13. Изменение текучести СЦОБ с добавкой 0,02 % лимонной кислоты и обычного дефлокулянта через 1 (1) и 8 сут хранения (2) [7]; 3 — свежеприготовленная смесь

Рис. 12 отражает характер старения шамотного НЦОБ, дефлокулированного диспергирующими глиноземами, в течение 11 мес. Текучесть через 10, 30 и 60 мин (F10, F30, F60) выражена в процентном отношении к начальной, т. е. сразу после замешивания бетона. Как показано на рис. 10, потеря текучести соответствует началу набора прочности. Начало твердения бетона из свежеприготовленной бетонной смеси составило 70–80 мин и после 30 сут сократилось на 30 мин. В течение последующих 10 мес дальнейших изменений времени живучести и сроков схватывания не отмечено. После 11 мес хранения время сохранения бетоном подвижности не изменилось, как и характер набора прочности [6]. На рис. 13 показано изменение текучести среднецементного огнеупорного бетона (СЦОБ) на основе коричневого электрокорунда и обычного дефлокулянта с добавлением лимонной кислоты. Время живучести бетона из свежеприготовленной смеси сравнительно

невелико и составляет 30 мин несмотря на добавку лимонной кислоты для замедления твердения. После 1 сут хранения этот показатель уменьшился примерно на 30 мин. Спустя 8 сут хранения были отмечены существенные изменения — время живучести бетона превысило 220 мин. Даже небольшая добавка лимонной кислоты, необходимая в ряде случаев для продления живучести бетона, дефлокулированного фосфатами, может значительно замедлить процессы гидратации и, как следствие, набор прочности. В результате этого возникает риск того, что шаблон будет извлечен раньше, чем бетон набрал достаточную прочность. Этого можно избежать, используя диспергирующие глиноземы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Небольшие корректировки состава позволяют улучшить качество НЦОБ и обеспечить его соответствие возрастающим эксплуатационным требованиям.

- Замена кальцинированного глинозема на реактивный глинозем, например СТС 20 на E-SY 1000, в классическом НЦОБ с микрокремнеземом ведет к уменьшению водопотребности и повышению прочности даже при средних температурах.

- Быстрое увлажнение E-SY 1000 снижает вероятность добавки в бетон избыточного ко-

личества воды. Вместе с тем использование менее энергоемких смесителей, например шнекового типа, не оказывает негативного влияния на однородность бетона.

- Бетоны на основе спеченного глинозема BSA 96, в состав матрицы которых входит глинозем E-SY 1000, обладают высокой абразивостойкостью не только при комнатной температуре, но и при температуре эксплуатации.

- Заменяв классические диспергаторы (фосфаты с добавкой лимонной кислоты) на диспергирующий глинозем, можно существенно уменьшить водопотребность бетонной смеси независимо от компонентного состава матрицы.

- Бетонные смеси, содержащие диспергирующие глиноземы, характеризуются стабильными сроками схватывания при длительном хранении, что гарантирует предсказуемое поведение бетона при заливке.

- Наличие замедлителя и ускорителя твердения среди диспергирующих глиноземов позволяет регулировать время живучести бетона, не оказывая отрицательного влияния на скорость набора прочности.

Эти положения доказывают, что резервы для повышения качества «простых» бетонов, применяемых в промышленности, до сих пор не исчерпаны.

Библиографический список

1. **Amthauer, K.** New European sinter aggregate with 96 % Al_2O_3 / K. Amthauer [et al.] // 54. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2011.
2. **Laurich, J. O.** Synthetic Alumina Raw Materials — Key Elements for Refractory Innovations / J. O. Laurich, A. Buhr // Proc. of Unitecr '99 Congress, Berlin, Germany. — P. 348–355.
3. **Liu X.** et al. Upgrading Castable Performance through Matrix Optimization / X. Liu [et al.] // Austceram, Perth, Australia, 2002.
4. **Büchel, G.** E-SY 1000 and E-SY 2000 — new reactive aluminas for easy workability of castables / G. Büchel [et al.] // Iv. Int. Scientific Conference Refractories, Kosice, Slovakia, April 24–26, 2006.
5. **Kockegey-Lorenz, R.** E-SY Aluminas for Easy to Use High Performance Castables / R. Kockegey-Lorenz

[et al.] // 53. Int. Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2009. — P. 86–88.

6. **Van Garsel, D.** New Developments of the Improved Durability of Alumina Based Castables / D. van Garsel [et al.] // IRE Colloquium, Johannesburg, South Africa, July, 1997.

7. **Krebs, R.** Innovationen bei verflüssigten Feuerbetonen / R. Krebs // Refractory and chimney congress 2003 of GARC (German Association of Refractories and Chimneys), Düsseldorf, Germany, June 16, 2003. ■

Получено 12.02.15

© М. Шнабель, А. Бур, Р. Кокегей-Лоренц, Д. Шмидтмайер, Д. Даттон, 2015 г.

© Пер. — А. С. Киселёв (компания «Кофермин Роштоффе ГмбХ & Ко. КГ»), 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



<http://www.carbon2015.org>

12–17 июля 2015 г.

**Ежегодная международная конференция
по углеродным материалам —
Карбон 2015**

г. Дрезден, Германия

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.

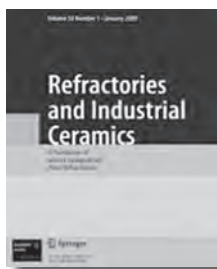
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

- 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 цветовая модель CMYK.

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

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

Д. т. н. В. Н. Соков (✉), к. т. н. С. Д. Сокова, к. т. н. В. В. Соков

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2-486:666.762.11-486].001.5

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 7. Исследование стойкости корундового армированного бетона в углерод- и водородсодержащей среде (эндогаз)*

Корундовый армированный бетон, стойкость которого оценена в углерод- и водородсодержащей атмосфере как хорошая, может быть рекомендован к эксплуатации при любых температурах ниже предельно допустимой. Изделия показали также хорошую стойкость в сильно восстановительной среде.

Ключевые слова: термостойкий корундовый армированный бетон, углеродсодержащая атмосфера, водородсодержащая атмосфера, эндогаз, влажный водород, объемные изменения (стойкость) бетона.

Работы по исследованию взаимодействия контролируемых атмосфер, проведенные за последнее десятилетие, подтвердили и углубили сложившиеся представления [1] о характере и причинах разрушения огнеупоров в углеродсодержащих атмосферах. Установлено, что основной из причин разрушения огнеупоров в среднетемпературных печах является выделение углерода при разложении оксида углерода: $\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + 1/2\text{O}_2$. Протекание этой реакции возможно лишь при температуре ниже 900 °С, при которой СО термодинамически неустойчив. Вследствие очень малой скорости реакции в гомогенной газовой фазе разложение СО происходит обычно на катализаторе, каковым является металлическое железо, восстановленное при низких температурах. Наиболее интенсивное выделение углерода, сопровождающееся разрушением материала, происходит в интервале 500–600 °С; скопление углерода внутри огнеупора оказывает давление, превышающее предел его механической прочности, и приводит к его разрушению. Это давление может достигать $12,8 \cdot 10^8$ Па. Выделение углерода из цементационных атмосфер, содержащих углеводороды, происходит неза-

висимо от присутствия железа и проявляется при более высоких температурах по сравнению с разложением СО. В этом случае разрушения футеровки не наблюдается, но могут заметно ухудшиться электроизоляционные свойства огнеупорного материала.

При оценке стойкости огнеупоров в контролируемых атмосферах следует учитывать также восстановительное действие атмосферы на оксиды, содержащиеся в материале. В среднетемпературных печах восстановлению подвержены главным образом оксиды железа, что не является непосредственной причиной разрушения огнеупоров, но является необходимым условием для дальнейшего отложения углерода, вызывающего разрушение. В связи с этим результаты испытаний материалов в атмосфере СО могут существенно отличаться от результатов испытаний в эндогазе, так как в последнем случае присутствует более эффективный восстановитель — водород и разрушение происходит за более короткий срок.

Исследование стойкости корундового армированного материала в углерод- и водородсодержащей атмосфере (эндогаз) проводили двумя методами: в первом случае образцы испытывали в герметизированной камере муфельной электрической печи при 550 °С [1]; во втором — в камерной электрической печи, работающей в полупромышленных условиях при 1050 °С. Максимальная длительность испытаний в первом случае составляла 500 ч, во втором 1500 ч. Эндогаз содержал H_2 — 30 %, CO — 20 %, CO_2 — 0,25 %, CH_4 — 1 %, N_2 — остальное. В некоторых работах [2] большая

* Части 1–4 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 5–8 за 2014 г., части 5 и 6 — в № 1 и 2 за 2015 г.

✉
В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

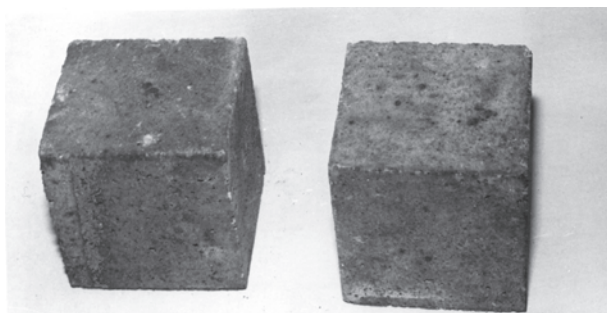


Рис. 1. Армированный корундовый бетон после испытаний в атмосфере эндогаза при 1050 °С (1500 ч)

роль в разрушении огнеупоров в углеродсодержащей атмосфере отводится объемным изменениям при восстановлении. Однако проведенные исследования показали, что разрушение огнеупоров происходит не к моменту завершения восстановления, а к моменту достижения некоторой степени науглероживания.

Корундовый армированный бетон, стойкость которого оценена как хорошая, может быть рекомендован к эксплуатации при любых температурах ниже предельно допустимой. Изделия после испытаний в атмосфере эндогаза показаны на рис. 1.

Стойкость корундового армированного бетона в атмосфере влажного водорода оценивали на образцах-кубах с ребром 50 мм при 1600 °С. Длительность выдержки при максимальной температуре 2 ч, скорость подъема

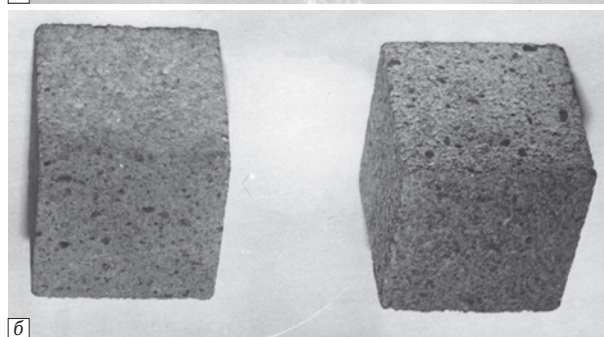
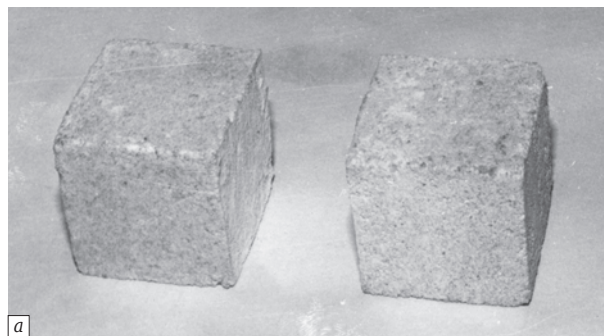


Рис. 2. Образцы корундового неармированного (а) и армированного (б) бетона после испытаний в атмосфере влажного водорода

температуры до номинальной 250 °С/ч. Образцы прошли три полных цикла испытаний без видимых изменений макроструктуры, что позволяет сделать вывод об их высокой стойкости в сильно восстановительной среде. Исследуемые образцы после испытаний показаны на рис. 2.

Библиографический список

1. **Буслович, Н. М.** Футеровочные материалы для печей с контролируемыми атмосферами / Н. М. Буслович, Л. А. Михайлов. — М.: Энергия, 1975. — 71 с.
2. **Стрелов, К. К.** Стойкость огнеупорных материалов в среде монооксида углерода / К. К. Стрелов,

В. И. Федотов // Огнеупоры. — 1984. — № 4. — С. 7–10. ■

Получено 23.09.14

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова, В. В. Соков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015

Technologies · Innovations · Materials

October 20–23 · Messe München

ceramitec.de



Ceramitec 2015 — Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г. г. Мюнхен, Германия

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

К. т. н. К. Г. Земляной (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев, к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев

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

УДК 666.762.81.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТА

Представлены результаты исследований скорости окисления различных углеродистых материалов. Показана возможность использования современных приборов и методов исследования для технологической оценки качества углеродных материалов.

Ключевые слова: графит, степень окисления, дифференциальный термический анализ, кинетика, структура.

Одним из основных трендов современного рынка огнеупоров, как формованных, так и неформованных, является увеличение роли углеродсодержащих огнеупоров (с 3–5 до 95–98 мас. %) [1–5]. Это обуславливается комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким ТКЛР и др. При этом углерод в форме кристаллического графита, технического углерода и коксового остатка органических связующих входит в состав матрицы огнеупорного материала и выполняет функции ингибитора химического износа со стороны расплавов, термического растрескивания и связки. Таким образом, свойства углеродсодержащих огнеупоров во многом определяются свойствами используемого углерода.

Вместе с тем в настоящее время качество используемого в огнеупорной отрасли углерода в России регламентируется ГОСТ 17022–81 «Графит. Типы, марки и общие технические требования», ГОСТ 52729–2007 «Графит скрытокристаллический. Общие технические условия» и ГОСТ 7885–86 «Углерод технический для производства резины. Технические условия». Согласно этим нормативным документам в углеродных материалах определяются зольность, массовая доля примесей (влаги, серы, железа, ионов хлора), содержание летучих веществ, зерновой состав и (для некоторых марок) рН водной вытяжки. Имеются работы [6–9], в которых исследовали влияние зольности и состава золы, зернового состава графитов на

свойства углеродсодержащих огнеупоров, но эти показатели не могут в полной мере характеризовать свойства углеродистых материалов, требующиеся производителям и потребителям огнеупоров, — химическую стойкость к расплавам, стойкость к окислению. Требуется инструментальный метод определения какого-либо комплексного свойства, которое бы отражало химическую стойкость углеродистых материалов.

По нашему мнению, таким свойством может стать энергия активации процесса окисления, которая может быть определена по ASTM E 698–11 «Стандартный метод определения аррениусовых кинетических констант для термически неустойчивых материалов, с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и метода Флинна – Уолла – Озавы» [10–12], ASTM E 1641–07 «Стандартный метод определения кинетики разложения материалов с помощью термогравиметрии», а также с помощью дифференциального метода Фридмана [13] или интегрального метода Вязовкина [14].

Все вышеуказанные методы определения кинетических параметров основаны на так называемом изоконверсионном принципе, заключающемся в том, что скорость реакции при постоянной степени превращения α является только функцией температуры. Эти методы позволяют найти энергию активации E (или зависимость E от α) без знания точной формы зависимости $f(\alpha)$. Предполагается, что кинетические параметры непостоянны в ходе реакции. Все изоконверсионные методы основаны на определении температуры, соответствующей определенному, произвольно выбранному значению степени превращения α , зарегистрированной в опытах, проводимых, например, при различных скоростях нагрева или температурах.



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ФРИДМАНА

Основываясь на уравнении Аррениуса, Фридман предложил применять общеизвестное выражение, используемое в твердофазной кинетике, — логарифм скорости конверсии $d\alpha/d\tau$ как функцию соответствующей температуры при какой-либо степени превращения α :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT_\alpha}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = \ln\{A_\alpha f(\alpha)\} - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha}, \quad (2)$$

где τ — время; A_α — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T_α — термодинамическая температура.

Так как $f(\alpha)$ является постоянной величиной в последнем члене при любом фиксированном значении α , зависимость логарифма скорости конверсии $d\alpha/d\tau$ от $1/T_\alpha$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой $m = E_\alpha/R$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $\ln\{A_\alpha f(\alpha)\}$. Таким образом, определив m и $\{A_\alpha f(\alpha)\}$, можно предсказать скорость или оценить энергию активации реакции, используя следующее выражение:

$$\frac{d\alpha}{d\tau_\alpha} = \{A_\alpha f(\alpha)\} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right). \quad (3)$$

ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД ФЛИННА – УОЛЛА – ОЗАВЫ

Этот метод также основан на использовании нескольких зависимостей $\alpha - T$, измеренных при различных скоростях нагрева. Начиная с общеизвестного уравнения (1) для постоянной скорости нагрева β и принимая $dT/d\tau = \beta = \text{const}$ и $T_\alpha = T_0 + b\tau$, после интегрирования получим:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T(\alpha)} \exp\left(-\frac{E}{RT_\alpha}\right) d\tau. \quad (4)$$

Если T_0 находится ниже температуры, при которой заметна скорость реакции, то можно установить нижний предел интегрирования $T_0 = 0$, и после интегрирования получится следующее уравнение в логарифмической форме:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln(\beta) + \ln(p(z)), \quad (5)$$

учитывая

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \text{ и } Z = \frac{E}{R \cdot T} \quad (6)$$

и используя приближение Дойля [15]:

$$\ln p(z) = -5,3305 - 1,052z,$$

получаем

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 - 1,052. \quad (7)$$

Для данных, полученных в серии измерений, проведенных с различными скоростями нагрева β при фиксированной степени превращения α , в соответствии с уравнением (7) зависимость $\ln(\beta)$ от $1/T$ будет представлять прямую с тангенсом угла наклона $m = -1,052 E/R$, из которой можно оценить энергию активации процесса.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ВЯЗОВКИНА

Согласно данному методу для серии n экспериментов, проведенных при произвольном программировании подъема температуры $T_{i\alpha}$, энергия активации E_α определяется как величина, минимизирующая функцию

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{J[E_\alpha, T_{i\alpha}]}{J[E_\alpha, T_{j\alpha}]}, \quad (8)$$

где J представляет собой следующий интеграл:

$$J[E_\alpha, T_i(\tau_\alpha)] = \int_{\tau_{\alpha-\Delta\alpha}}^{\tau_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_{i\alpha}}\right] d\tau. \quad (9)$$

Систематическая ошибка устраняется путем интегрирования уравнения (9) в очень малом временном интервале. В общем виде α изменятся от $\Delta\alpha$ до $1 - \Delta\alpha$ с шагом α , который обычно применяется равным 0,02.

МЕТОД ASTM E 698

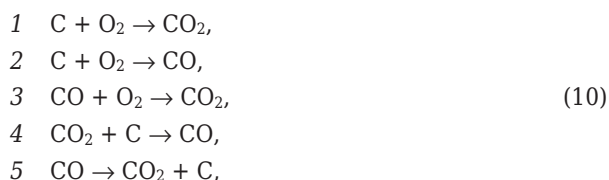
В соответствии с данным методом анализ основан на предположении, что максимум (например, на кривых ДСК или ДТГ) одностадийной реакции достигается при одной и той же степени превращения независимо от скорости нагрева. Хотя это предположение справедливо только частично, получающиеся в результате ошибки иногда низки [12]. В данном методе строят зависимость логарифма скорости нагрева от температуры, соответствующей максимумам на кривых ДСК или ДТГ. Тангенс угла наклона прямых в этих координатах пропорци-

онален величинам энергии активации, как и в методе Флинна – Уолла – Озавы.

СРАВНЕНИЕ ИЗОКОНВЕРСИОННЫХ МЕТОДОВ

Детальный анализ дифференциального и интегрального изоконверсионных методов для определения энергии активации приведен в статье [15]. Совпадение значений энергии активации, полученных дифференциальным методом, таким как метод Фридмана [5], с величинами, полученными интегральными методами при интегрировании в небольшой области степени превращения α , вытекает из принципа интегрального и дифференциального вычислений. Другими словами, математически можно показать, что использование изоконверсионных интегральных методов может привести к систематическим ошибкам при определении энергий активации. Упомянутые ошибки зависят непосредственно от размера небольших диапазонов степени превращения $\Delta\alpha$, по которым проводится интегрирование. Этих ошибок можно избежать, используя бесконечно малый диапазон степени превращения $\Delta\alpha$. В результате изоконверсионные интегральные методы снова превращаются в дифференциальный метод, ранее предложенный Фридманом.

Окисление углеродистых материалов воздухом может описываться несколькими параллельными реакциями [16]:



что может осложнить модель и приводить к значительным погрешностям оценки энергии активации. Но в лабораторных опытах можно создать условия, при которых с большой степенью вероятности будет протекать только одна реакция 1: это большой избыток воздуха (кислорода) и большая скорость удаления продуктов реакции из реакционной зоны. В реальной ситуации эксплуатации углеродсодержащих огнеупоров такие условия мало вероятны, но для задачи сравнения углеродсодержащих материалов между собой они вполне допустимы.

При таких условиях испытаний и принятой модели окисления углерода химическая реакция окисления может описываться простой парой параметров уравнения Аррениуса — предэкспоненциальным множителем и энерги-

ей активации. Хотя и возможно, что скорость реакции окисления углерода не будет являться постоянной величиной в каждом конкретном случае, а будет зависеть от величины степени превращения α , характеризующей ход реакции.

Вязовкин и Лесникович [17] обращают внимание на то, что кинетические параметры, рассчитанные по изотермическим данным, не очень зависят от выбранной кинетической модели, тогда как для неизотермических методов справедливо обратное. Они предполагают, что это является причиной для определения кинетических параметров из изотермических измерений, а кинетической модели — из неизотермических.

Данные для кинетического анализа должны быть представлены либо как набор динамических измерений с различными скоростями нагрева, либо как набор изотермических измерений, проведенных при различных температурах. Разумеется, программы способны выполнить анализ для набора данных, состоящего одновременно из изотермических и динамических измерений, что позволяет получить более полную информацию о кинетической системе. Существуют два различных подхода к кинетическому анализу термоаналитических измерений химических процессов:

- модель-независимый (безаприорный),
- модельный (основанный на кинетической модели).

Модель-независимый анализ позволяет найти энергию активации только для процессов, не содержащих параллельных или конкурирующих стадий, но он не может ответить на вопросы о количестве стадий, их вкладе в полный эффект процесса или о порядке реакции для каждой стадии. Модельный анализ основывается на предположении о кинетической модели процесса, использует мощный математический аппарат для решения соответствующей системы дифференциальных уравнений, выполняет статистическое сравнение протестированных моделей и потому может ответить на все перечисленные вопросы. Модель-независимый анализ включает методы, проводящие вычисления по стандарту ASTM E 698, анализы согласно Фридману и Озаве.

Экспериментальную проверку производили с применением термогравиметрического анализа на дифференциальном сканирующем дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» (фирмы «Netzsch-Gerätebau GmbH», Германия) с программными пакетами Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch®. С исследуемых образцов углеродистых материалов были сня-

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых углеродистых материалов

Материал	Зольность, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Размер частиц, мкм
Кокс	11,7	0,68	520	–
ГЛ-1	11,7	0,67	450	250–500
ГТ-1	6,1	0,61	460	250–500
Г-95	4,5	0,56	400	500–750
Г-98	2,0	0,48	500	500–750
СУ-2000	0,0	0,65	500	–
ВМН-4	0,0	0,06	750	50–150

Таблица 2. Химический состав золы исследуемых углеродистых материалов

Материал	Содержание, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
Кокс	57,6	22,4	11,1	5,5	1,8	1,1
ГЛ-1	46,5	10,5	23,7	13,8	3,8	1,7
ГТ-1	48,5	17,1	26,3	1,6	4,5	0,25
Г-95	52,1	22,8	15,1	2,24	4,98	0,61
Г-98	49,2	13,2	19,0	3,93	11,5	2,15

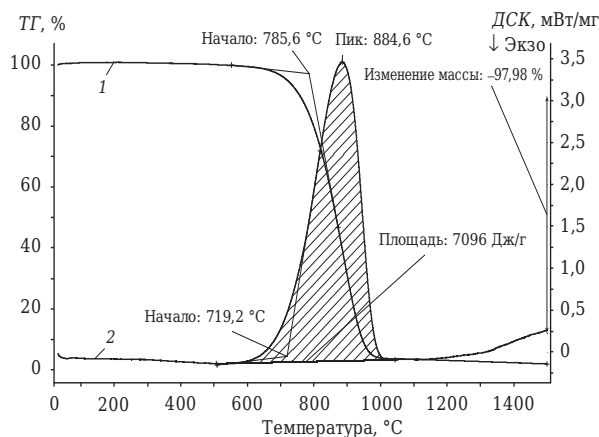


Рис. 1. Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых образцов (графит ГЛ-1, скорость нагрева 5 °С/мин): 1 — кривая потери массы (ТГ), 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

ты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин.

Исследовали 4 вида графита: графит тигельный ГТ-1, ГОСТ 4596–75 «Графит тигельный. Технические условия»; графит литейный ГЛ-1, ГОСТ 5279–74 «Графит кристаллический литейный. Технические условия»; графит 95 (Г-95) и графит 98 (Г-98) производства КНР; стеклоглерод СУ-2000, ТУ 48-20-117–92; волокно углеродное ВМН-4, ТУ 48-20-155–90; коксовая мелочь, ГОСТ 3340–88 «Кокс литейный каменноугольный молотый. Технические условия».

Поскольку имеются данные о чувствительности термогравиметрического метода к зерновому составу углеродистого материала [18, 19], то перед исследованиями все материалы были измельчены до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм для получения одинаковых условий испытаний. Свойства исследуемых углеродистых материалов представлены в табл. 1 и 2.

Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 1, результаты определений приведены в табл. 3. Из рис. 1 и табл. 3 видно, что исследуемые углеродные материалы обладают разными свойствами — температура начала окисления находится в интервале 568–830 °С (для графитов 762,2–830,0 °С), температура начала выделения тепла — в интервале 531,5–750,8 °С, скорость потери массы образцов — в интервале 0,57–1,56 %/мин. Обработку кинетических параметров процесса окисления углеродистых материалов проводили методами безмодельного анализа (по ASTM E 698 и по Фридману) и модельного анализа по выбранной модели окисления углеродистых материалов — по реакции 1 в уравнениях (10).

Безмодельный анализ по ASTM E 698 позволяет оценить энергию активации процесса. Из рис. 2 видно, что реакция окисления графита — одностадийный процесс, и он идет с замедлением — угол наклона кривых скорости окисления при разных скоростях нагрева в начале реакции меньше, чем наклон линий

Таблица 3. Результаты дериватографического анализа исследуемых образцов

Материал	Потеря массы, %	Температура, °C			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потери массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
Кокс	87,93	568,3	531,5	662,8	5567	0,73
ГЛ-1	92,55	762,2	640,5	868,2	6331	0,79
ГТ-1	92,18	811,5	736,9	908,7	6463	0,72
Г-95	94,03	830,0	750,8	935,5	7935	0,57
Г-98	98,46	817,0	742,9	931,1	9316	0,59
СУ-2000	98,73	784,3	727,1	867,6	6800	1,23
ВМН-4	94,40	725,3	706,8	798,9	3653	1,72

* В установившемся режиме.

Таблица 4. Результаты модельного анализа реакции 1 окисления графита ГЛ-1

Параметр	Начальное значение	Оптимальное значение	Погрешность
$\lg A$ (с ⁻¹)*	3,27	5,8633	$3,94 \cdot 10^{-2}$
E , кДж/моль	141,8567	195,9172	0,82
Коэффициент корреляции		0,998	

* Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

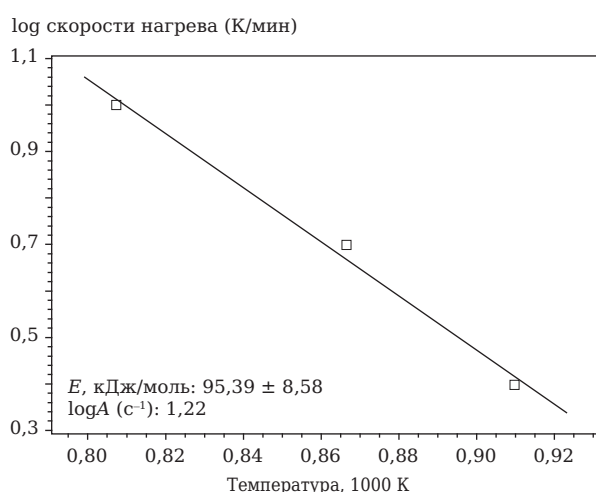


Рис. 2. Результаты анализа энергии активации процесса окисления графита ГЛ-1 по ASTM E 698

равной степени окисления. Но безмодельный анализ дает возможность оценивать с достаточной точностью только энергию активации и количество стадий процесса, в то время как модельный анализ позволяет кроме энергии активации определять предэкспоненциальный множитель и порядок реакции для каждой ее стадии (рис. 3). Вид анализа для выбранной реакции окисления углеродистых материалов — реакции 1 в уравнениях (10) показан на рис. 4 и приведен в табл. 4. Результаты определения энергии активации исследуемых углеродсодержащих материалов представлены в табл. 5.

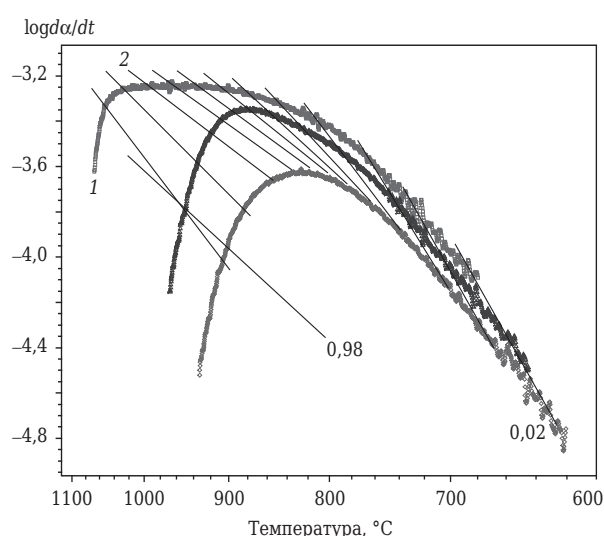


Рис. 3. Зависимость скорости окисления (по Фридману) графита ГЛ-1 от температуры: 1 — экспериментальные кривые скорости реакции окисления; 2 — линии равной степени окисления (0,1–0,9 с шагом 0,1)

Для определения влияния степени кристалличности на процесс окисления определяли параметры кристаллической решетки исследованных углеродистых материалов. Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом «MiniFlex 600» (Cu K α -излучение, $\lambda = 1,541862$ Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы «Rigaku – Carl Zeiss», Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance

Таблица 5. Результаты кинетического анализа исследуемых материалов

Материал	lgA (с ⁻¹)	Энергия активации, кДж/моль			Коэффициент корреляции	Порядок реакции
		начальная	оптимальная	стандартное отклонение		
Кокс	$0,8621 \pm 2,12 \cdot 10^{-2}$	34,63	73,91	0,34	0,996	1
ГЛ-1	$5,8633 \pm 3,94 \cdot 10^{-2}$	141,86	195,92	0,82	0,998	1
ГТ-1	$4,8454 \pm 7,69 \cdot 10^{-2}$	55,08	169,93	0,55	0,992	1
Г-95	$3,8412 \pm 3,23 \cdot 10^{-2}$	100,03	156,73	0,67	0,998	1
Г-98	$1,6116 \pm 2,11 \cdot 10^{-2}$	93,24	107,36	0,42	0,997	1
СУ-2000	$2,3281 \pm 2,39 \cdot 10^{-2}$	66,65	121,27	0,48	0,997	1
ВМН-4	$3,0245 \pm 3,58 \cdot 10^{-2}$	116,68	119,52	0,65	0,996	1

Таблица 6. Результаты определения параметров кристаллической решетки исследуемых углеродистых материалов

Материал	2θ, град	d, Å	FWHM* ¹ , град	hkl	L _c , Å* ²	L _a , Å* ²
Кокс	26,430	3,3695	0,517	002	190,833	–
	–	–	–	110	–	–
ГЛ-1	26,676	3,3390	0,219	002	500,873	1038,881
	76,927	1,2384	0,170	110	–	–
ГТ-1	26,664	3,3405	0,229	002	471,945	938,763
	77,566	1,2298	0,179	110	–	–
Г-95	26,645	3,3429	0,203	002	532,394	929,408
	77,537	1,2302	0,176	110	–	–
Г-98	26,711	3,3347	0,227	002	491,670	938,150
	77,577	1,2296	0,181	110	–	–
СУ-2000	26,500	3,3610	0,620	002	154,570	1669,025
	76,850	1,2394	0,490	110	–	–

*1 Стандартная полная ширина на половине высоты.

*2 Размер кристаллитов по оси c или a.

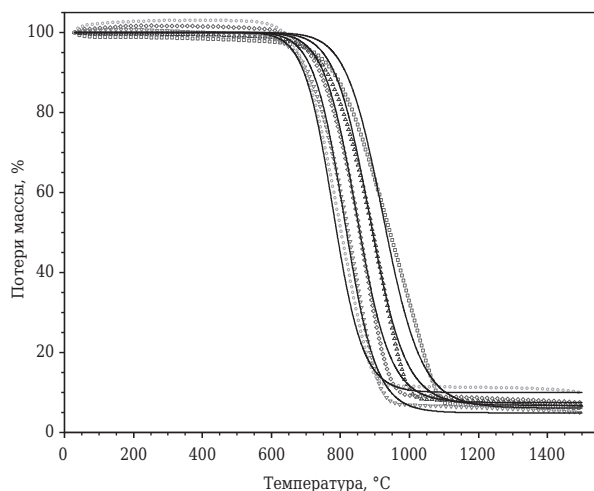


Рис. 4. Зависимость потери массы углерода от температуры по функциям аппроксимации на примере графита ГЛ-1

и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Средний размер областей когерентного рассе-

яния (ОКР) *L* оценивали рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов, по формуле Селякова – Шерера [20]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (11)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физическое уширение, рад.

Результаты представлены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что графит Г-98 имеет наиболее плотную упаковку углеродных слоев в пакетах (самое малое *d*), но одновременно и низкую степень совершенства кристаллической решетки (высокую FWHM), что приводит к повышенной скорости окисления этого графита. Результаты изучения влияния скорости подъема температуры на скорость окисления различных углеродсодержащих материалов выражаются кривыми (см. рис. 4), составляющими одно семейство. Скорость окисления достигает максимального значения (см. рис. 1), а затем уменьшается. Так, максимальную температуру

начала окисления, равную 830 °С, имеет графит Г-95, а минимальную — 583 °С — кокс.

Следует отметить зависимость влияния чистоты технического углеродистого материала на свойства: чем выше чистота (меньше зольность) — тем выше температуры начала потерь массы и окисления и тем выше тепловой эффект реакции окисления углерода. Из этой закономерности выпадают значения для синтетических углеродных материалов — стеклогуглерода и углеродного волокна. Величина максимума окисления углерода зависит от эффективных соударений молекул газа с поверхностью графита; строение поверхностного слоя (шероховатость) при этом способствует увеличению числа соударений молекул газа с поверхностью.

Углеродную гексагональную сетку в графите условно можно рассмотреть как макромолекулу [21], у которой дефекты сосредоточены по краям сетки. Плотность укладки отдельных сеток определяется межплоскостным расстоянием d , величина которого равна 3,354 Å [22,

23] ($d = 3,354$ Å — графит, $d = 3,36$ Å — реакторный графит, $d = 3,45 \div 3,70$ Å — сажа). В исследованных углеродсодержащих материалах величина d колеблется от 3,3347 Å у графита Г-98 до 3,3695 Å у кокса (см. табл. 6). Чем меньше d , тем плотнее структура, тем меньше степень окисления. К краевым участкам сетки в природных графитах присоединены как газообразные атомы (O₂, H, N), так и атомы металлов (Fe, Mg, Ti, Ca и др.), содержание которых колеблется в широких пределах (см. табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка скорости окисления различных углеродсодержащих материалов. Показано, что на скорость окисления влияют физико-химические свойства углеродистых материалов и их структура. Показана возможность использования современных приборов и методик проведения экспериментов для технологической оценки качества углеродистых материалов.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
2. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире, России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
3. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
4. **Смирнов, А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>. Дата доступа 26.06.2014.
5. **Baaske, A.** Refractory Raw Materials — Developments, Trends, Availability / A. Baaske, D. Dübers, R. Fandrich [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 27–34.
6. **Суворов, С. А.** Зола природных графитов и их влияние на свойства периклазовых карбонированных огнеупоров / С. А. Суворов, В. А. Мусевич // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5. — С. 35–40.
- Suvorov, S. A.** Natural graphite ashes and their effect on the properties of carbonized periclase refractories / S. A. Suvorov, V. A. Musevich // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 2. — P. 118–122.
7. **Боровик, С. И.** Влияние свойств естественных графитов на эксплуатационные свойства углеродсодержащих огнеупоров / С. И. Боровик, Н. В. Пыхова, Г. А. Лысова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 49–51.
- Borovik, S. I.** Natural graphites used as additions and their effect on the performance of carbon-containing refractories / S. I. Borovik, N. V. Pykhova,

- G. A. Lysova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 383–385.
8. **Сато, Ц.** Влияние размера частиц графита на свойства периклазоуглеродистых изделий / Ц. Сато, Х. Арая, Т. Каваками // Дзайрё то пурсёсу. — 1991. — Т. 3, № 1. — С. 227.
9. **Сакагуми, М.** Влияние крупности графита на характеристики периклазовых огнеупоров / М. Сакагуми, Х. Исии, Х. Аратани // Тайкабуцу. — 1991. — Т. 43, № 8. — С. 411, 412.
10. **Roduit, B.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — numerical techniques and kinetics of solid state processes / B. Roduit // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 171–177.
11. **Liu, C.** Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers / C. Liu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. — 2003. — Vol. 81. — P. 197–205.
12. **Budrugaec, P.** Application of isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the degradation mechanism and kinetic parameters of an epoxy resin / P. Budrugaec, E. Segal // Polymer Degradation and Stability. [Электронный ресурс]. — 2008. — Vol. 93, № 6. — P. 1073–1080. Режим доступа : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0413910>. — Дата доступа : 09.10.2008.
13. **Burnham, A.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods / A. Burnham // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 165–170.
14. **Kang, Y.** Characteristics of catalytic pyrolysis of polystyrene / Y. Kang [et al.] // Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry. — 2004. — Vol. 15, № 2. — P. 188–198.

15. **Bolbukh, Y. N.** TG and DSC studies of filled porous copolymers / Y. N. Bolbukh, V. A. Tertykh, B. Gawdzik // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2006. — Vol. 86, № 1. — P. 125–132.
16. **Sadrnezhaad, S. K.** Oxidation mechanism of C in MgO–C refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, D. Yagsemi, Z. A. Nemati // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316.
17. **Dien, J. M.** The thermal risk of autocatalytic decompositions: a kinetic study / J. M. Dien [et al.] // Chimia. — 1994. — Vol. 48, № 12. — P. 542–550.
18. **Балыкин, В. П.** Метод количественной оценки структурной неоднородности гетерогенных углеродных материалов посредством кинетического анализа процессов их газофазного окисления / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова // V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». — Сыктывкар, 2004. — С. 154.

19. **Бойко, Е. А.** Комплексный анализ твердых органических топлив / Е. А. Бойко. — Красноярск, 2006. — 407 с.
20. Рентгенография в физическом металловедении ; под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.
21. **Уббеллоде, А. Р.** Графит и его кристаллические соединения / А. Р. Уббеллоде, О. А. Льюис. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
22. **Мармер, Э. Н.** Углеродные материалы: справочник / Э. Н. Мармер. — М. : Металлургия, 1973. — 136 с.
23. **Федоров, В. Б.** Углерод и его взаимодействие с металлами / В. Б. Федоров, М. Х. Шоршоров, Д. Н. Ханимова. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с. ■

Получено 27.01.15
© К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев,
В. М. Устьянцев, 2015 г.

В. А. Кукарцев¹ (✉), д. г.-м. н. **А. М. Сазонов¹**,
д. т. н. **В. Г. Бабкин¹**, к. г.-м. н. **П. А. Тишин²**

¹ ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.2:669.186.3.043.1

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЭЛЕКТРОКОРУНДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КВАРЦИТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Приведены результаты исследований фазовых взаимодействий, протекающих между металлом, футеровкой, шлаком и газом в футеровке индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ), состоящей из кварцита, борной кислоты и электрокорунда. Выявлен фазовый состав футеровки, выдержавшей 295 плавов при выплавке черных сплавов с рабочим температурным режимом до 1570 °С. Установлены фазовый и химический составы ошлакованного и спеченного слоев футеровки.

Ключевые слова: индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), кварцит, зона футеровки, растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА).

Активное использование индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ) с кислой футеровкой для выплавки чугуна в бывшем СССР началось в 70-е годы прошлого столетия. В то время чугун в соответствии с требованиями разработчиков этих печей получали из металлозавалки, состоящей из литейных, перепельных чугунов, возврата

собственного производства, жидкого остатка в печи (1/3 от ее вместимости), чугуна лома и стального лома, доля которого составляла 10–15 %. Температура получения расплава в печи ограничивалась 1450 °С. При таком составе металлозавалки более высокая температура не требовалась, и стойкость футеровки составляла 250–350 плавов. Кроме того, это соответствовало рекомендациям изготовителя печи. На сегодняшний день на многих литейных производствах доля стального лома в металлозавалке составляет 70–80 %, соответственно, повысился температурный режим плавки, а стойкость футеровки значительно понизилась.



В. А. Кукарцев
E-mail: sarabernar777@mail.ru

Таблица 1. Состав исходной и отработанной футеровочной массы из первоуральского кварцита и борной кислоты, мас. %

Состав футеровочной массы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	B ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	RO ₂
Исходной	98,05	0,90	0,30	—	0,35	0,25	—	—	—	0,15
Отработанной	65,64	6,73	4,96	12,33	1,39	1,24	0,40	0,20	7,02	0,25

На стойкость футеровки при получении сплавов на основе железа значительно влияют процессы высокотемпературных взаимодействий, в которых принимают участие газовая, металлическая и шлаковая фазы. Впервые эти процессы применительно к выплавке стали в печах с кислой футеровкой были исследованы В. В. Лапиным в 1936 г. [1]. В отслужившем динасовом кирпиче, из которого был выполнен свод электродуговой печи, ученый обнаружил миграцию оксидов, что привело к образованию трех зон. Первая зона за ошлакованным слоем — кристобалитовая, серого цвета, вторая — тридимитовая, черного цвета и третья — почти не изменившийся кирпич. Кроме того, установлено накопление оксидов железа и марганца в тридимитовой зоне, оксидов кальция, алюминия и титана в переходной зоне; в наименее измененной зоне содержание остаточного кварцита составило 11 %. Установлено также, что кристобалитовая зона содержит 81,6 % кристобалита и 18,4 % стеклофазы, состоящей из железисто-марганцевого монтичеллита и магнетита.

Подробное описание металлургических процессов, происходящих при выплавке синтетического чугуна в индукционных печах промышленной частоты с кислой футеровкой, появилось в 1996 г. [2]. При исследовании взаимодействия между фазами (металлом, футеровкой, шлаком и газом) установлены образование шлака и его взаимодействие с футеровкой, окисление компонентов сплава и возможное восстановление кремния углеродом металлического расплава. Большое влияние на этот процесс оказывает пористость футеровки, образующаяся при спекании кварцита с борной кислотой. Увеличение пористости способствует диффузии легко испаряющихся компонентов сплава и проникновению оксидного расплава (шлака) в стенку тигля с образованием новых фаз, что подтверждается составом исходной и отработанной футеровочной массы (табл. 1).

Изменения, происходящие в различных зонах футеровки, существенно влияют на ее стойкость. Для кварцитовой футеровки при температуре выплавки сплавов не выше 1450 °С наиболее благоприятными считаются такие изменения кварцита, которые превращают его в тридимит, обеспечивающий стабильный объем при большом числе теплосмен (числе пла-

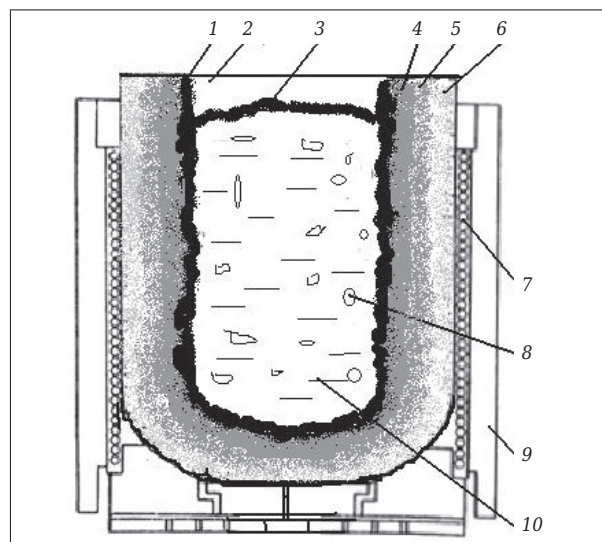


Рис. 1. Схема расположения зон кварцитовой футеровки в индукционной печи ИЧТ-1,0/0,4С2: 1 — ошлакованная спеченная корочка футеровки, существующая при температуре ниже 1200 °С; 2 — газовая фаза печи; 3 — жидкий шлак на поверхности расплава; 4 — спеченная зона футеровки; 5 — полуспеченная зона футеровки; 6 — зона неспекшейся массы (буферная); 7 — индуктор печи; 8 — газ, содержащийся в самом расплаве; 9 — корпус печи; 10 — расплав

вок). Для выплавки сплавов при температуре выше 1450 °С необходима другая фаза футеровочной кварцитовой массы — кристобалит, который снижает напряжения в футеровке и способствует уменьшению ее роста [3].

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений, произошедших в различных зонах футеровки после завершения ее эксплуатации (рис. 1). Образование новых фаз, их зональное распределение на границе огнеупорных материалов с металлургическими расплавами позволяют судить о механизме межфазного взаимодействия. Одной из главных причин коррозии и разрушения футеровки в пирометаллургических процессах является проникновение расплавов в наиболее интенсивно измененные зоны огнеупора. Это явление аналогично процессам взаимодействия магмы с вмещающими породами и контактовым изменением, проявляющимся при высокотемпературном метаморфизме. Силикатные, оксидные (вюститовые и магнетитовые) и металлические расплавы, рождающиеся в результате взаимной диффузии компонентов в металлургических

Таблица 2. Химический состав зон IV и III шлифа и футеровки из первоуральского кварцита, мас. %

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Из зоны IV (ошлакованной)	60,07	–	0,76	31,00	0,20	0,10	3,90	3,50	0,22	–	–	–
Из зоны III (спеченной)	88,10	1,33	6,47	1,55	0,20	≤ 0,10	0,30	0,40	0,03	1,23	0,39	–
Из футеровки	99,00–	0,01–	0,50–	0,15–0,40	–	≤ 0,10	0,01–	–	0,01–	–	–	0,015–
из первоуральского кварцита	99,40	0,09	0,86				0,02		0,30			0,025

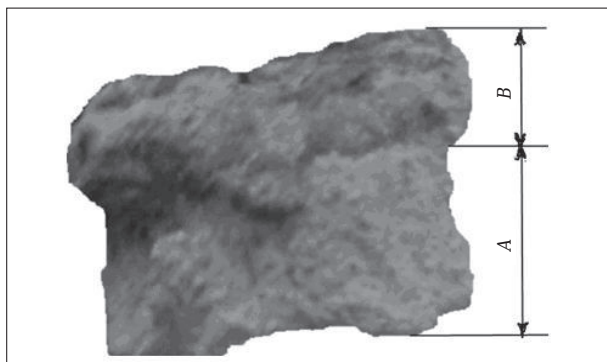


Рис. 2. Фотография образца футеровки после 295 плавок в индукционной печи ИЧТ-1,0/0,4С2: А — полуспеченная зона; В — спеченная зона

процессах, имеют аналогию с явлениями в природных магмах. По этой причине для анализа взаимодействия футеровки с расплавом авторами настоящей статьи для исследования горных пород были использованы методы оптической, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазовый анализ (РФА) [4].

Исследовали образцы отработанной футеровки, представляющие две зоны — полуспеченную и спеченную (рис. 2). В состав исходной футеровки кроме кварцита входили борная кислота (0,67–1,21 %) и электрокорунд (3,26–5,36 %). Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «VEGA II LMU» компании «Tescan», Чехия, путем последовательного сканирования электронным лучом поверхности образца. Результаты исследования, обработанные установленным программным обеспечением INCA, представляли собой набор изображений спектров с данными химического анализа и отражением на фотографии в режиме BSE точек и их набора. Исследованию подвергали петрографический шлиф, изготовленный из образца футеровки (рис. 3). Исследуемые участки фотографировали, на снимках отмечали точки микрозондирования (определения элементного состава фаз). На рис. 4 показаны фотографии участков 4.1 (зона IV) и 3.2 (зона III).

По данным РЭМ и РФА в зоне IV кроме кварцита обнаружены синтетические фазы, ко-

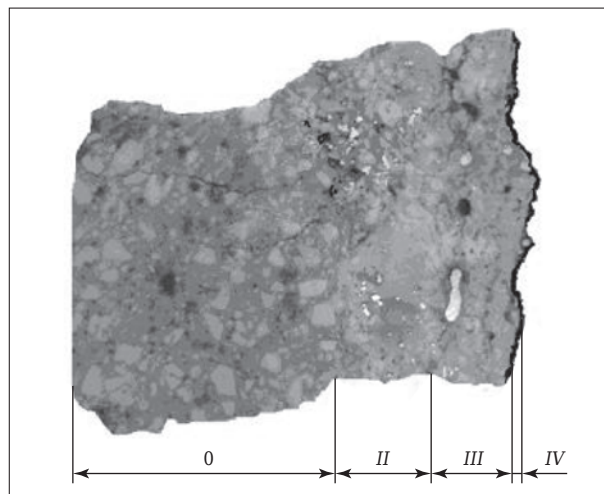


Рис. 3. Общий вид поперечного среза отработанной футеровки с отчетливой зональностью: 0 — полуспеченный промежуточный слой футеровки; II — спеченный слой, контактирующий с промежуточным слоем; III — спеченный слой, контактирующий со шлаком; IV — ошлакованная зона

торые соответствуют таким минеральным образованиям, как кварц, кристобалит, бустамит (Mn, Ca)₃[Si₃O₉], мелилит (Ca, Na)₂(Al, Mg, Fe) [(Si, Al)₂O₇], анортит, каноит (Mn, Mg)₂[Si₂O₆], клиноферросилит Fe₂(Si₂O₆), оливин тефроит-фаялитового состава, вонсенит, магнезиоферрит, магнетит, гематит, самородное железо и бесструктурные стеклофазы. В зоне III кроме кварца, кристобалита, бустамита, мелилита (акерманита), клиноферросилита, магнетита и самородного железа, отмеченных в зоне IV, встречаются фазы преобладающего в зоне III тридимита, а также примеси сассолита, дюмортьерита, каноита, муллита, стекла, магнетита, самородного железа, реликтовых рутила, анатаза и корунда. Обработка данных РФА материала зон [5] и микрозондового анализа минеральных фаз, составляющих зоны, позволила рассчитать валовый химический состав зон IV и III в отдельности (табл. 2).

Анализ результатов петрографического и химического анализов свидетельствует о комплексном влиянии различных физико-химиче-

ских процессов (химические реакции, образование растворов, смачивание и пропитка) на структурно-фазовые превращения и износ футеровки. В процессе плавки происходят окисление компонентов шихты (Fe, Mn, Si, Cr и др.) и их активное взаимодействие с кремнеземом кварцевой футеровки с образованием силикатов по следующим основным уравнениям:

1 — образование ортосиликата железа (фаялит Fe_2SiO_4), богатого железом, с температурой плавления около 1200 °С:



2 — образование ортосиликата марганца (тефроит Mn_2SiO_4), богатого марганцем, с температурой плавления около 1300 °С:



Силикаты железа и марганца образуют кислый шлак системы FeO-MnO-SiO_2 , в котором при 1500–1650 °С растворяется до 48–50 % SiO_2 . Микропримеси Al, Ca, Cr, Na и Mg, попадающие в металлический расплав из шихты, окисляясь, переходят в оксидный расплав, снижая температуру плавления и вязкость жидкого шлака. Оксидные расплавы, богатые кремнеземом, и продукты окисления железоуглеродистых сплавов хорошо смачивают кварцевую футеровку [6] и под действием капиллярных сил проникают в стенку тигля, способствуя дальнейшему взаимодействию с материалом футеровки и последующему образованию новых фаз. Так, CaO при соединении с SiO_2 дает эвтектику, состоящую из тридимита и соединений CaO и SiO_2 , которая плавится при 1436 °С [7]. В процессе взаимодействия образуются фазы, определенные в петрографических шлифах с применением РЭМ и РФА.

Известно, что корунд, оксид магнезия и соединения типа шпинели $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ хуже смачиваются оксидными расплавами по сравнению с кварцитом и не смачиваются металлическими расплавами на основе железа. По снижению межфазного натяжения на границе расплав – огнеупор эти материалы располагаются в следующий ряд: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) $\rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ алюмосиликаты $\rightarrow \text{SiO}_2$. По этой причине образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ способствует низкому объемному расширению при высокой температуре, так как диоксид кремния, входящий в состав сухой футеровочной массы, после спекания переходит в связанное состояние и металл при плавке соприкасается только с муллитовым слоем. По этой причине проникновение кремния в металл невозможно. Обнаруженная при анализе шпинелеобразующая масса из ганита, магне-

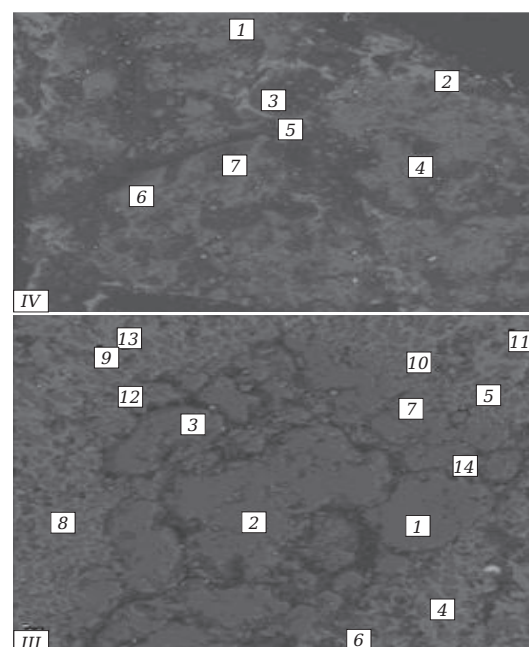


Рис. 4. Фрагменты зон IV и III на участках 4.1 и 3.2 микрозондового анализа фаз: зона IV — точки 1, 5–7 — кристобалит, точка 2 — эпоксидная смола, точка 3 — бустамит; зона III — точки 1–8 — фазы SiO_2 , точки 9–14 — стекло

тита, клиноферросилита, магнезиоферрита и гематита обеспечивает низкий коэффициент объемного расширения, в результате чего значительно снижается образование микротрещин в футеровке при ее охлаждении и повышается стойкость к химическим воздействиям. Кроме того, эти фазы снижают проникновение оксидных расплавов системы FeO-MnO-SiO_2 в рабочий (спеченный) слой футеровки.

Исходя из химического состава первоуральских кварцитов, можно сделать следующие выводы:

1. Появление в ошлакованной зоне футеровки таких оксидов, как Cr_2O_3 , CaO, B_2O_3 , и значительного количества MgO, MnO, Al_2O_3 , CaO и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ — следствие реакций между футеровкой и расплавом, протекающих в процессе выплавки сплавов в индукционной печи. Наличие в расплаве Al, Mg, Cr, Mn, Ti объясняется их присутствием в стальном ломе, используемом при выплавке сплавов, а наличие Na, K и Ca — составом флюсов.

2. Появление в спеченной зоне таких оксидов, как MgO, Na₂O, K₂O, Cr_2O_3 , MnO, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, и значительного количества Al_2O_3 , K₂O, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ и TiO_2 является следствием реакций между шлаковой зоной и футеровкой при инфильтрации или диффузии этих компонентов из расплава.

3. Установлено, что при выплавке черных литейных сплавов в индукционной печи ИЧТ-

1,0/0,4C2 происходит формирование новых структурных и минеральных образований в футеровке. Применение электрокорунда дополнительно способствует образованию в спеченном слое многочисленных минеральных фаз, в том числе муллита, имеющего плотность и твердость выше, чем у кварцита. Кроме того, муллит имеет более высокую температуру плавления, поэтому повышает огнеупорность футеровки и устойчивость ее к физико-химическому и истирающему воздействиям силикатного и металлического расплава и тем самым позволяет выдерживать большое число плавов.

4. Наличие вонсенита $[\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)]$ с температурой плавления выше 1800°C и дюмортьерита $[(\text{Al}, \text{Fe})_7\text{BO}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{O}, \text{OH})_3]$ с температурой плавления выше 1570°C также повышает огнеупорность и препятствует проникновению легкоплавких силикатов железа

в зону III футеровки. Это подтверждается тем, что содержание оксидов железа составляет 1,55 %, а оксидов марганца 0,40 %, тогда как в футеровке без добавки электрокорунда эти показатели составляют 17,23 и 7,02 % (см. табл. 1, 2). Анализ стойкости футеровки 12-т тигля печи, проведенный В. С. Сассой в 80-е годы прошлого столетия, показывает, что кварцитовая футеровка с использованием только борной кислоты для выплавки черных литейных сплавов при температуре не выше 1450°C выдерживает 320 плавов, а при повышении температуры до 1550°C стойкость футеровки снижается до 180 плавов. Настоящему исследованию подвергалась кварцовая футеровка с использованием в ее составе электрокорунда, выдержавшая 295 плавов, а выплавка сплавов производилась при температурах до 1570°C .

Библиографический список

1. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — 583 с.
2. **Платонов, Б. П.** Индукционные печи для плавки чугуна / Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Багуцкая [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.
3. **Кукарцев, В. А.** Исследование фазового состава отработанной кварцовой футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты рентгеновскими методами / В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян, В. Г. Бабкин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 44–46.
4. **Романов, Б. П.** О фазовых и структурных соотношениях в системе энстатит–диопсид при атмосферном давлении / Б. П. Романов, А. М. Сазонов, А. В. Мананков // Геология и геофизика. — 1981. — № 10. — С. 1326–1334.
5. **Якимов, И. С.** Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов /

И. С. Якимов // Контроль. Диагностика. — 2010. — № 7. — С. 12–17.

6. **Бабкин, В. Г.** Растекание оксидных расплавов по поверхности формовочных материалов / В. Г. Бабкин, Б. В. Царевский, С. И. Попель // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев : Наукова думка, 1972. — С. 91–93.

7. **Завёрткин, А. С.** Взаимодействие кислой футеровки с расплавом жидкого металла и шлака при индукционной плавке чугуна / А. С. Завёрткин // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов : материалы Второй международной научной конференции. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2005. — С. 64, 65. ■

Получено 14.01.15

© В. А. Кукарцев, А. М. Сазонов,
В. Г. Бабкин, П. А. Тишин,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The 11th
PACRIM 11
Pacific Rim Conference of Ceramic Societies
August 30 ~ September 4, 2015 / ICC Jeju, Jeju, Korea

11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея

www.pacrim11.org

Р. А. Шишкин (✉), к. т. н. А. А. Елагин,
д. т. н. А. Р. Бекетов, д. т. н. М. В. Баранов

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

УДК 661.55.002.2:016

ПОВЕДЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ ГАЗОФАЗНОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Чистота AlN, синтезированного с помощью газофазной технологии, в значительной степени зависит от взаимодействия компонентов шихты и промежуточных соединений с конструкционными материалами. Рассмотрен химизм превращений и характер взаимодействий фторидов и нитрида алюминия с разными типами графита, выявлено влияние фторидов на конечный продукт синтеза, а также объяснен химизм их взаимодействия с графитом при синтезе AlN. Установлена возможность создания защитного покрытия на графите из химически осажденного AlN. Полученные расчетные и экспериментальные данные являются основой для разработки модернизированной опытно-промышленной установки по получению дисперсного AlN высокой чистоты.

Ключевые слова: нитрид алюминия, газофазный синтез, графит, фторид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

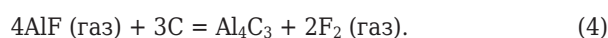
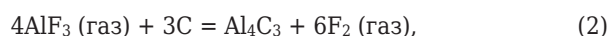
Нитрид алюминия является перспективным материалом, обладающим высокими теплопроводностью, твердостью, большой шириной запрещенной зоны, низкими ТКЛР и плотностью [1–3]. Однако метода, обеспечивающего промышленное получение высокочистого нитрида алюминия, не существует [4, 5]. Ряд работ [4–7] рассматривают новый перспективный газофазный синтез нитрида алюминия. Эта технология, по данным авторов, дает возможность получить нитрид алюминия высокой чистоты в промышленных масштабах. Тем не менее практически не упоминаются взаимодействие конструкционных материалов с компонентами шихты и поведение примесей в процессе синтеза, что может значительно влиять на чистоту конечного продукта. Следует отметить, что футеровочный материал реакционной зоны подвержен воздействиям металлического алюминия (паров), а также трифторида и монофторидов алюминия. В этой связи необходим тщательный выбор конструкционных материалов. Предлагаемый графит обладает рядом особенностей в зависимости от марки и плотности; при этом характер и химизм поверхностного взаимодействия может варьироваться в больших диапазонах.

Создание нитридного защитного слоя на графите может значительно изменить характер взаимодействия материалов шихты и графита

[8–10]. Вследствие сложной многокомпонентной смеси, изменяющегося состава газовой фазы и влияния примесей механизм образования нитридных покрытий через азотирование фторидов остается не до конца изученным.

ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ

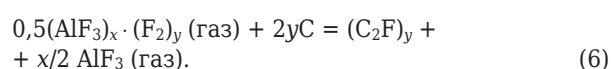
При анализе газофазного способа получения AlN вопрос о влиянии функциональных и конструкционных материалов реакционной зоны на свойства конечного продукта — нитрида алюминия является открытым. Наиболее известным и широко применяемым футеровочным материалом при работе со фторидами при температурах выше 1000 °С является графит. Многие ученые исследовали взаимодействие фторидов металлов и графита [11–16]. Эти исследования заключались в следующем: порошкообразный фторид металла в атмосфере фтора (1–3 бар) нагревали до температур порядка 550 °С в графитовой трубке или исследовали смесь порошкообразных фторида металла и графита при тех же условиях:



Данные, подтвержденные термодинамическими расчетами и экспериментами, показывают: реакции (1)–(4) не протекают в процессе синтеза нитрида алюминия газофазным способом вследствие образования плотной нитридной пленки на поверхности графита. Согласно данным [11–16] может наблюдаться хемосорб-

✉
Р. А. Шишкин
E-mail: r.shishkin@yahoo.com

ция фторидов металлов на графите при достаточно низких температурах (100–150 °С). Хемосорбция отличается слабыми полуионными связями; другими словами, фториды металлов обладают малым сродством к графиту. Сам газообразный фтор [11–13] без присутствия каких-либо катализаторов (таких, как пары HCl, AlF₃ или других фторидов) не проникает в межплоскостное пространство графита. Однако было установлено, что возможны сложные двухстадийные химические реакции без изменения степени окисления металла, приводящие к значительной диффузии фтора в графит с образованием прочных ковалентных связей:



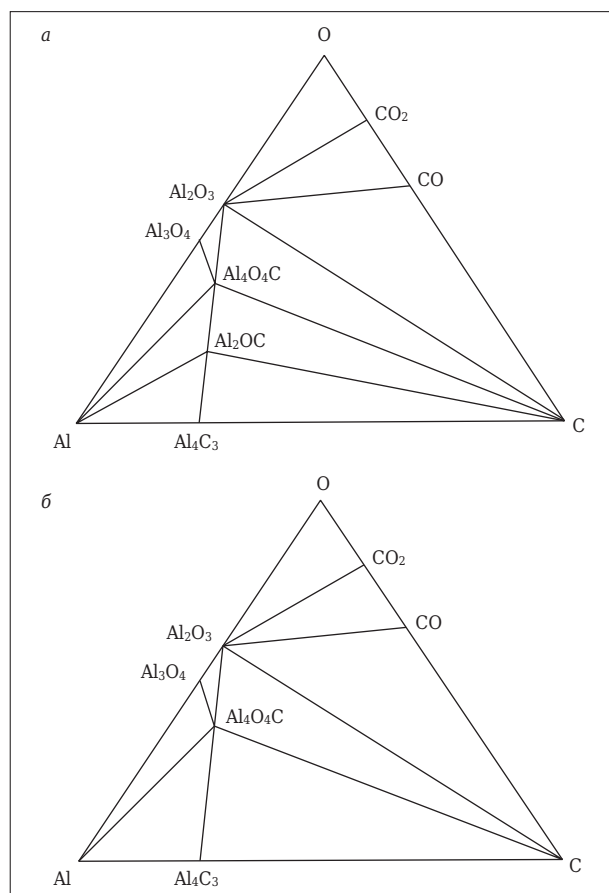
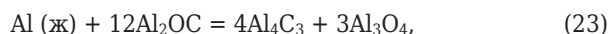
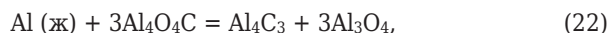
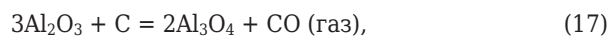
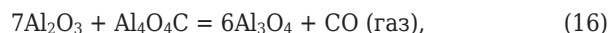
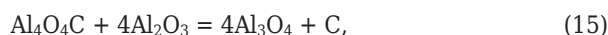
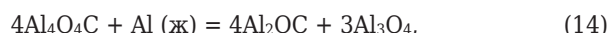
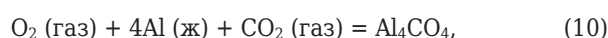
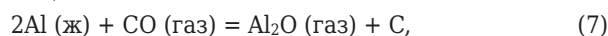
Реакция (5) наблюдается при 300–350 °С, в то время как реакция (6) протекает при температурах выше 550 °С. Следует отметить, что при образовании газообразных комплексных соединений по уравнениям (5) и (6) наблюдается более ярко выраженная диффузия фтора в графит. Несмотря на практически полное

отсутствие длительной хемосорбции непосредственно фторидов металлов и их комплексов при температурах синтеза нитрида алюминия 1000–1300 °С, наблюдается коррозия конструкционного материала. При анализе различных типов графита [13–15] было выявлено, что, несмотря на высокую плотность пирографита, он является превосходной поверхностью для фторирования.

Величина и скорость коррозии согласно реакциям (5) и (6) может быть определена количеством газообразного фтора в реакционной зоне, который может появиться в этой зоне только вследствие диссоциации используемых фторидов и оксифторидов алюминия, энергии связей которых приведены ниже [16]:

Реакция	Энергия связи, кДж
$\text{AlF}_3 = \text{AlF}_2 + \text{F}$	544 ± 46 (при 0 К)
$\text{AlF}_2 = \text{AlF} + \text{F}$	546 ± 42 (при 0 К)
$\text{AlF} = \text{Al} + \text{F}$	659 ± 6 (при 0 К)
$\text{AlOF} = \text{AlO} + \text{F}$	674 ± 84 (при 298 К)
$\text{OAlF} = \text{AlF} + \text{O}$	582 (при 298 К)

Основными примесными компонентами в реакционной зоне могут быть оксиды углерода вследствие хемосорбированного кислорода на пористом графите и оксидная пленка на поверхности металлического алюминия. Рассмотрим возможные варианты взаимодействия исходных компонентов с графитом внутри реакционной зоны:



Триангуляция системы Al–O–C до температуры 1239 К (а) и в интервале 1239–2000 К (б)

Таблица 1. Термодинамические константы системы Al–C (p – парциальное давление; a – активность; K' – константа равновесия)

Параметр	Значение параметра при температуре, К			
	500	933,6	1000	1500
$-\lg p_{\text{Al}}^4 \cdot p_{\text{C}}^3$	329,425	151,100	137,472	73,762
$-\lg p_{\text{Al}}^0$	27,358	11,468	10,302	4,886
$-\lg p_{\text{C}}^0$	66,857	31,966	29,293	16,772
$-\lg p_{\text{Al}}^{04} \cdot p_{\text{C}}^{03}$	310,001	141,769	129,088	69,859
$-\lg a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{C}}^3$	19,423	9,331	8,383	3,903
$-\Delta G_T^0$ [22]	185941	166791	160507	112102
$-\Delta G_T^0$ [17]	195184	175878	169461	121137
$-\Delta G_T^0$ [18]	–	176233	169920	122390
$-\lg K'_{\text{Al}_2}$	12,658	4,457	3,831	0,911
$-\lg K'_{\text{C}_2}$	56,842	27,546	25,297	14,731
$-\lg K'_{\text{C}_3}$	124,391	60,511	55,606	32,566
$-\lg K'_{\text{AlC}}$	33,013	15,206	13,838	7,407
$-\lg K'_{\text{AlC}_2}$	100,590	48,115	44,091	25,210
$-\lg K'_{\text{Al}_2\text{C}_2}$	140,699	66,388	60,695	34,003

В низкотемпературной области системы Al–O–C (< 1239 К) сосуществуют следующие фазы (см. рисунок, а): $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C--Al}_2\text{OC}$, $\text{Al}_2\text{OC--Al}_4\text{C}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al--Al}_2\text{OC}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C--C}$, $\text{Al}_2\text{OC--C}$. В интервале $1239\text{--}2000$ К в системе Al–O–C сосуществуют следующие фазы: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C--Al}_4\text{C}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al--Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C--C}$ (см. рисунок, б) [17]. Исходя из термодинамических расчетов, в газовой фазе системы Al–O–C при $1423\text{--}1473$ К могут присутствовать только CO_2 и CO . В связи с этим необходимо узнать, возможны ли нежелательные реакции этих соединений с основными компонентами, находящимися в газовой фазе в процессе получения нитрида алюминия по фторидной технологии:



Расчет показывает, что реакции (25) и (26) имеют место быть (энергия Гиббса $\Delta G < 0$) до температур 1423 и 1173 К соответственно. Однако от 1273 до 1473 К CO_2 в системе практически полностью переходит в CO по реакции [18]



Образующийся при этом CO , как показывает термодинамический расчет, не взаимодействует в этом диапазоне температур с газообразным AlF , а ниже 1273 К образование AlF затруднено. Таким образом, соединения CO и CO_2 не будут взаимодействовать с AlF , а следовательно, не будут загрязнять получаемый нитрид алюминия примесными C и AlOF по реакции в газовой фазе. Существует также

вероятность попадания кислорода в реакционную зону в качестве примесей оксифторидов и других фторидных соединений, таких как криолит, являющихся основными примесями в промышленных порошках трифторида алюминия.

Согласно данным [19, 20] присутствие оксифторидов значительно увеличивает скорость окисления нитрида алюминия. Исходя из этого, для получения высокочистого нитрида алюминия используемый трифторид алюминия должен быть полностью обезвожен и очищен от малейших примесей кислорода. Но несмотря на это, термодинамический анализ показал, что при пирохимическом получении нитрида алюминия в случае попадания в реакционную зону кислорода возможно протекание реакций (7)–(24). Это свидетельствует о том, что при использовании графита в качестве конструкционного материала реакционной зоны установки по получению нитрида алюминия пирохимическим способом необходимо избегать попадания кислорода в реакционную зону.

Растворимость C углерода в алюминии, по данным [21], ат. %:

$$\lg[C] = -18000/T + 8,9(1283\text{--}2273 \text{ К}).$$

Изменение энергии Гиббса при образовании карбида Al_4C_3 из компонентов в стандартных состояниях, по данным [21], составляет:

$$\Delta G_T^0 = -215894 + 41,42T, \lg K = -11276/T + 2,163(298\text{--}933 \text{ К}), \quad (28)$$

$$\Delta G_T^0 = -266102 + 96,65T, \lg K = -13899/T + 5,048(933\text{--}2000 \text{ К}), \quad (29)$$

по данным [20]:

Таблица 2. Параметры и состав газовой фазы над системой Al_4C_3-C

Показатели	Значение показателя при температуре, К			
	500	933,6	1000	1500
Параметр:				
$-lg a_{Al}$ [22]	4,856	2,333	2,096	0,976
$-lg a_{Al}$ [17, 18]	5,097	2,462	2,216	1,060
$-lg a_{Al(ср)}$	4,977	2,398	2,156	1,017
$-lg p_{Al}$	32,335	13,866	12,458	5,903
$-lg p_{Al_2}$	52,012	23,275	21,085	10,895
$-lg p_C^0$	66,857	31,966	29,293	16,772
$-lg p_{C_2}^0$	76,872	36,386	33,289	18,813
$-lg p_{C_3}^0$	76,180	34,237	32,274	17,751
$-lg p_{AlC}$	66,179	30,626	27,913	15,268
$-lg p_{AlC_2}$	65,459	29,683	26,953	14,237
$-lg p_{Al_2C_2}$	57,685	25,296	22,807	11,347
$-lg \Sigma p$	32,355	13,866	12,458	5,903
Объемный состав, %:				
Al	100,00	100,00	100,00	100,00
Al_2	—	—	—	—
Al_2C_2	—	—	—	—
AlC_2	—	—	—	—
AlC	—	—	—	—
{Al/C}	—	—	—	—

$$\Delta G_T^0 = -264972 + 95,06T, \lg K = -13840/T + 4,965 \quad (933-2273 \text{ K}), \quad (30)$$

по данным [20]:

$$\Delta G_T^0 = -208024 + 44,17T, \lg K = -10865/T + 2,307 \quad (500-933,6 \text{ K}), \quad (31)$$

$$\Delta G_T^0 = -256739 + 96,34T, \lg K = -13410/T + 5,032 \quad (933,6-2400 \text{ K}). \quad (32)$$

В работе [22] приведены также константы атомизации K карбида Al_4C_3 и газообразных соединений алюминия с углеродом (табл. 1); ΔG_T^0 образования Al_4C_3 из компонентов в стандартных состояниях [22] рассчитаны по константам атомизации. В табл. 1 для сравнения приведены также ΔG_T^0 по другим справочным данным [17, 18]. Как видно из табл. 1, между разными показателями имеются некоторые различия, однако они находятся в пределах точности термодинамических констант Al_4C_3 . В табл. 1 [22] приведена активность алюминия, рассчитанная по ΔG_T^0 образования Al_4C_3 [21], а также ее средние значения [17, 18] в условиях равновесия фаз Al_4C_3-C . Как видно из сопоставления этих данных, различия невелики и для дальнейшего анализа газовой фазы приняты средние значения, по которым рассчитано ее парциальное давление p над системой Al_4C_3-C [22]. Как видно из табл. 2, газовая фаза над рассматриваемой системой до 2000 К содержит лишь пары алюминия.

Осаждение нитридов металлов на графит, являющееся давно изучаемой, но в то же время актуальной проблемой [8–10, 23, 24], сможет решить задачу фторирования конструкционных материалов. Однако, по данным [8–10], нитриды не образуют прочных связей с графитом, не наблюдается также практически никакой хемосорбции, покрытия из нитридов держатся только за счет сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому марка графита играет основную роль в формировании защитной пленки из нитрида алюминия — ведь в пористом графите осаждаемый нитрид алюминия будет попадать в поры. Такое покрытие будет более плотным и прочным, чем нитрид алюминия, осажденный на беспористом пирографите.

Важной особенностью этого вида химического осаждения по сравнению с вышеупомянутыми является присутствие фторидов алюминия, которые первоначально могут являться катализаторами роста прочной нитридной пленки ввиду азотирования монофторида алюминия, хемосорбированного на поверхности графита. Однако для образования плотной нитридной пленки необходимо предотвратить неблагоприятное капиллярное давление паров монооксида углерода в порах графита, которое не позволяет диффундировать газам внутрь пор с последующим химическим осаждением нитрида алюминия из газовой фазы. Для максимального удаления CO (газ) необходима спе-

циальная подготовка пористого графита. Более того, для протекания пирохимической реакции газофазного осаждения нитрида алюминия необходимо присутствие алюминия в виде паров:



В то же время присутствие алюминия будет способствовать реакции прямого азотирования, которая не позволит получить покрытие из нитрида алюминия достаточной толщины и прочности [25]. Поэтому необходимо подобрать технологические параметры таким образом, чтобы фторидные комплексные соединения алюминия хемосорбировались на поверхности графита, где в порах восстанавливались парами алюминия и при взаимодействии в газовой фазе с азотом химически осаждались непосредственно в самом графите. Это позволит создавать защитное покрытие из нитрида алюминия достаточной толщины и прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен сложный многостадийный процесс взаимодействия фторидов металлов (в частно-

сти, фторида алюминия с графитом). Проанализировано влияние возможных примесных компонентов на реакцию образования нитрида алюминия. Обсужден химизм взаимодействия материалов шихты и конструкционных материалов реакционной камеры. Рассмотрена возможность создания прочного равномерного защитного покрытия нитрида алюминия на графите, позволяющего устранить коррозию конструкционных материалов, а также повысить чистоту синтезируемого порошка нитрида алюминия.

* * *

Исследования выполнены в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по лоту шифр 2014-14-576-0056 по теме: «Разработка высокоэффективной одностадийной газофазной технологии получения наноразмерного нитрида алюминия и опытно-промышленной установки для ее осуществления» (шифр заявки «2014-14-576-0056-070»). Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57514X0006.

Библиографический список

1. **Lee, J. M.** Low temperature synthesis of AlN nanopowders by microwave assisted combustion method / J. M. Lee, B. I. Kim, J. H. Lee [et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. — 2013. — Vol. 14, № 6. — P. 707–711.
2. **Liu, F.** Controlled synthesis of ultra-long AlN nanowires in different densities and in situ investigation of physical properties of an individual AlN nanowire / F. Liu, Z. J. Su, F. Y. Mo [et al.] // Nanoscale. — 2011. — № 3. — P. 610–618.
3. **Tang, Y.** Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition / Y. Tang, H. Cong, Z. Wang, H. M. Cheng // Chemical physics letters. — 2005. — № 416. — P. 171–175.
4. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия. Способы получения (окончание) / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 49–55.
5. **Елагин, А. А.** Алюминий нитрид. Preparation methods / А. А. Elagin, А. R. Beketov, М. V. Baranov, R. A. Shishkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 44–49.
6. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 11. — С. 57–67.
7. **Елагин, А. А.** Термодинамический анализ реакций при получении нитрида алюминия газофазным способом / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 2.
8. **Бурыкина, А. Л.** Покрyтия из нитрида алюминия на графите / А. Л. Бурыкина, Т. В. Дубовин, Т. М. Евтушенко, А. Н. Краснов // Теплофизика высоких температур. — 1965. — Vol. 6, № 3. — С. 883–885.
9. **Tiekun, J.** Microstructure and properties of AlN coating/graphite fabricated via in-situ reaction / J. Tiekun, W. Weimin, F. Zhengyi [et al.] // Journal of Wuhan University of Technology — Material science. — 2007. — Vol. 22, № 4. — P. 718–721.
10. **Armas, B.** Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor / B. Armas, M. D. Herrera, F. Sibieude // Surface and coatings technology. — 2000. — № 123. — P. 199–203.
11. **Rosenthal, G.** New salts of graphite, $\text{C}_{12}\text{HF}_2^+$ & $\text{C}_{24}\text{SiF}_5^+$ and the threshold for the oxidative intercalation of graphite / G. Rosenthal, F. Okino, T. Mallouk, N. Barlett // Journal of Fluorine Chemistry. — 1982. — Vol. 21, № 1. — P. 26.
12. **Tressaud, A.** Aspects of intercalation of fluorine and metal fluorides into graphite / A. Tressaud //

Molecular crystals and liquid crystals science and technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1994. — № 244. — P. 13–28.

13. **Flandrois, S.** Graphite intercalation compounds with transition metal fluorides / *S. Flandrois, B. Hun, J. Grannec [et al.]* // *Synthetic Metals*. — 1988. — № 23. — P. 435–439.

14. **Nakajma, T.** Electrical conductivity and chemical bond of graphite intercalation compound with fluorine and metal fluoride / *T. Nakajma, M. Kawaguchi, N. Watanabe* // *Solid State Ionics*. — 1983. — № 11. — P. 65–69.

15. **Piriaux, L.** Transport properties in graphite intercalation compounds with transition metal fluorides / *L. Piriaux, K. Amine, V. Bayot [et al.]* // *Solid State communications*. — 1992. — Vol. 82, № 5. — P. 371–375.

16. **Гуревич, Л. В.** Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство элементов к электрону : справочник / *Л. В. Гуревич*. — М. : Наука, 1974. — 351 с.

17. **Борисенко, О. Н.** Термодинамические исследования системы Mg–O–C–Al / *О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук [и др.]* // Сборник научных трудов УкрНИИО имени А. С. Бережного. — 2012. — С. 112.

18. **Ланидус, А. Л.** Реакция Белла–Будуара и водяного газа в условиях синтеза Фишера–Тропша / *А. Л. Ланидус, О. Л. Елисеев, М. В. Крючков* // *Химия твердого топлива*. — 2011. — № 5. — С. 26–33.

19. **Геххарт, Е.** Газы и углерод в металлах / *Е. Геххарт, Е. Фромм*. — М. : Металлургия, 1980. — 712 с.

20. **Глушко, В. П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Книга 1 / *В. П. Глушко*. — М. : Наука, 1978. — 495 с.

21. **Тургдоган, Е. Т.** Физическая химия высокотемпературных процессов / *Е. Т. Тургдоган*. — М. : Металлургия, 1985. — 344 с.

22. **Куликов, И. С.** Термодинамика карбидов и нитридов / *И. С. Куликов*. — Челябинск : Металлургия, 1988. — 320 с.

23. **Shankar, A. R.** Characterization of nitride coatings on high density graphite deposited by magnetron sputtering / *A. R. Shankar, B. P. Reddy, V. Chawla [et al.]* // *Surface & coatings technology*. — 2010. — Vol. 204, № 20. — P. 3214–3221.

24. **Jaschek, R.** Aluminum and titanium nitride coatings on graphite, prepared by pyrolysis of a polymeric precursor film / *R. Jaschek, C. Russel* // *Thin Solid films*. — 1992. — Vol. 208, № 1. — P. 7–10.

25. **Rozenberg, A. S.** Regularities of pyrolytic boron-nitride coating formation on a graphite matrix / *A. S. Rozenberg, Y. A. Sinenko, N. V. Chukanov* // *Journal of Material Science*. — 1993. — Vol. 28, № 20. — P. 5528–5533. ■

Получено 02.12.14

© П. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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.**

Д. Т. Н. Е. И. Суздальцев (✉), А. С. Ермолаев

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология», г. Обнинск
Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ОТЛИВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЛИВОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПОСЛЕ ФОРМОВАНИЯ

Приведены результаты исследований спекания заготовок из закристаллизованных отливок, полученных из сливов литийалюмосиликатного стекла после формования.

Ключевые слова: стеклокерамика, литийалюмосиликатное стекло (LAS-стекло), плотность, пористость, водопоглощение, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

В настоящее время в ОНПП «Технология» используют керамические технологии получения изделий из стеклокерамики ОТМ-357 и ОТМ-357-О (основная фаза β -сподумен) [1–4]. В соответствии с этими технологиями изделия получают шликерным литьем в гипсовые формы. Шликер готовят из крупки исходного стекла (ОТМ-357) и боя предварительно обожженной крупки или отходов после обжига (ОТМ-357-О). При этом отходы сливов после формования не используют, хотя массовая доля литниковых сливов может достигать 15 % массы заготовки в зависимости от формы изделия.

Использование предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного (LAS) стекла позволяет сократить длительность термообработки с 70 до 24–30 ч за счет более высокой скорости нагрева. Но так как предварительную кристаллизацию LAS-стекла проводят при 1170–1250 °С в течение 4–8 ч, это требует дополнительного использования высокотемпературных печей обжига и увеличивает длительность обжига одного изделия до 10 ч. Авторы статьи [5] исследовали возможности снижения температуры предварительной кристаллизации исходного LAS-стекла для сокращения длительности термообработки. Кроме того, была показана возможность использования для изготовления заготовок LAS-стекла, предварительно закристаллизованного при 850–900 °С, что обеспечивает снижение уровня температур его термообработки с 1180–1250

до 850–900 °С. В результате этого появляется возможность проводить термообработку не в высокотемпературных печах обжига, а в низкотемпературных (до 1000 °С) с сокращением длительности термообработки в высокотемпературных печах.

Ранее были проведены более глубокие исследования процесса кристаллизации исходного LAS-стекла в интервале 850–900 °С. Результаты этих исследований показали, что образцы из LAS-стекла в этом интервале температур кристаллизуются в виде твердого раствора β -эвкриптита, окончательное формирование кристаллической структуры которого проис-

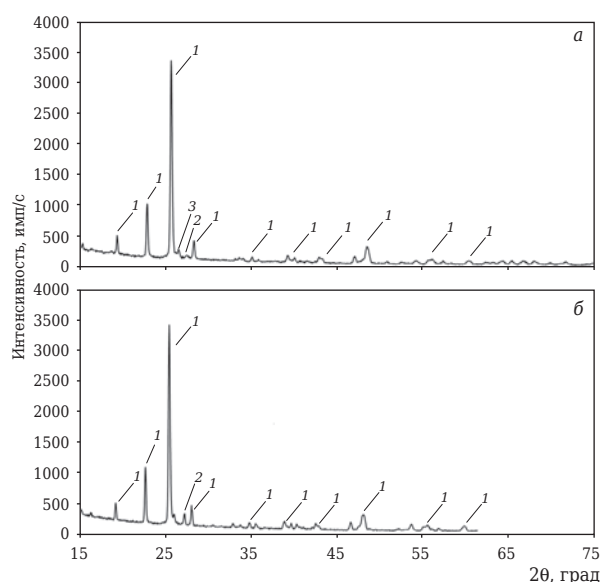


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, термообработанных при 1225, 1250 и 1275 °С с выдержкой при конечных температурах от 0 до 5 ч: 1 — твердый раствор β -сподумена; 2 — рутил; 3 — алюмотитанат (а — с алюмотитанатом, б — без алюмотитаната)

✉
Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

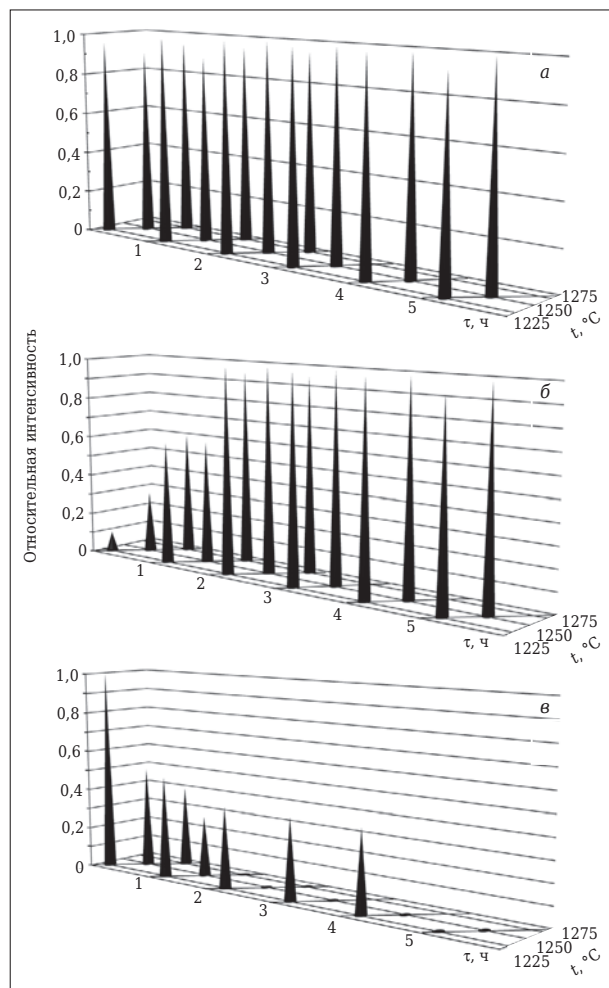


Рис. 2. Относительная интенсивность основных пиков твердого раствора β -сподумена (а), рутила (б) и алюмотитаната (в) образцов, термообработанных при 1225, 1250 и 1275 °С с выдержкой τ при конечных температурах от 0 до 5 ч

ходит при 850–875 °С с выдержкой 1–3 ч. Поэтому оптимальным режимом предварительной кристаллизации LAS-стекла для окончательного формирования кристаллической структуры в виде твердого раствора β -эвкриптита и энергосбережения является термообработка при 850 °С с выдержкой на конечной температуре 2 ч.

Таким образом, цель настоящей работы — исследование процесса спекания заготовок из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS-стекла после формования. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с помощью пакета программ PDWIN и на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 XVP (СЭМ). Для определения керамических показателей (плотности, пористости, водопоглощения) были использованы стандартные методы, приборы и установки. В качестве образцов для рентгенофазового анализа (РФА), СЭМ и опре-

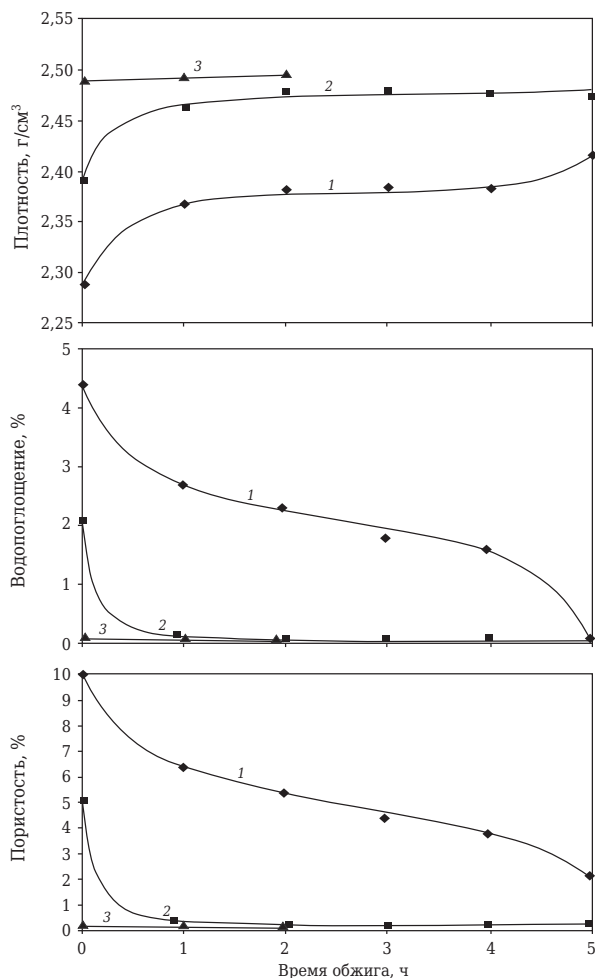


Рис. 3. Плотность, водопоглощение и пористость образцов, термообработанных при 1225 (1), 1250 (2) и 1275 °С (3) с выдержкой при конечных температурах от 0 до 5 ч

деления керамических показателей использовали заготовки, полученные шликерным литьем в гипсовые формы и термообработанные при 1225, 1250 и 1275 °С с выдержкой на конечных температурах от 0 до 5 ч. Шликер готовили из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок из сливов LAS-стекла после формования изделий. Режимы термообработки образцов при высоких температурах подбирались в соответствии с данными, приведенными в статье [5].

Результаты РФА (рис. 1) образцов показали, что в образцах, термообработанных при 1225, 1250 и 1275 °С с выдержкой на конечных температурах от 0 до 5 ч, основной кристаллической фазой являются твердые растворы β -сподумена; в этих образцах присутствуют также рутил и алюмотитанат.

Сравнение относительных интенсивностей основных пиков твердого раствора β -сподумена, рутила и алюмотитаната (отношение интенсивности основного пика к максимальной интенсивности основного пика

кристаллической фазы) показало (рис. 2), что относительная интенсивность пика твердого раствора β -сподумена не изменяется в зависимости от режима термообработки. Содержание алюмотитаната уменьшается при повышении температуры и длительности обжига и он уже не наблюдается при 1250 °С с выдержкой на конечной температуре от 2 до 5 ч и при 1275 °С с выдержкой на конечной температуре 1 и 2 ч. Содержание рутила увеличивается при повышении температуры и длительности обжига и достигает своего максимального значения в образцах, термообработанных при 1250 °С с выдержкой на конечной температуре от 2 до 5 ч. Таким образом, можно сделать вывод, что образцы, термообработанные при 1250 °С с выдержкой на конечной температуре от 2 до 5 ч, имеют стабильный фазовый состав в виде твердого раствора β -сподумена и рутила.

Результаты определения плотности, пористости и водопоглощения образцов показали (рис. 3), что плотность образцов увеличивается при росте температуры термообработки с 1225 до 1275 °С и длительности выдержки от 0 до 5 ч. Плотность достигает значения ($2,478 \pm 0,002$) г/см³ при 1250 °С и ($2,497 \pm 0,002$) г/см³ при 1275 °С. Пористость и водопоглощение образцов уменьшаются при росте температуры термообработки с 1225 до 1275 °С и длительности выдержки от 0 до 5 ч и стремятся к нулю.

Результаты исследования микроструктуры образцов показали (рис. 4), что они состоят из игольчатых, призматических и блочных кристаллов и равномерно распределенных пор. При повышении температуры термообработки с 1225 до 1275 °С и длительности выдержки от 0 до 5 ч количество и размеры пор заметно сокращаются и формируется блочная кристаллическая структура с четкими игольчатыми и призматическими кристаллами. При этом в образцах, термообработанных при 1275 °С с выдержкой от 0 до 2 ч, наблюдаются особенности (неоднородности) микроструктуры в виде сферических частиц (см. рис. 4, ж). Причина формирования этих сферических частиц и их влияние на свойства материала требуют более глубоких исследований.

Проведенные исследования процесса спекания термообработанных при 1225, 1250 и 1275 °С с выдержкой на конечных температурах от 0 до 5 ч заготовок из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS-стекла после формования, показали, что:

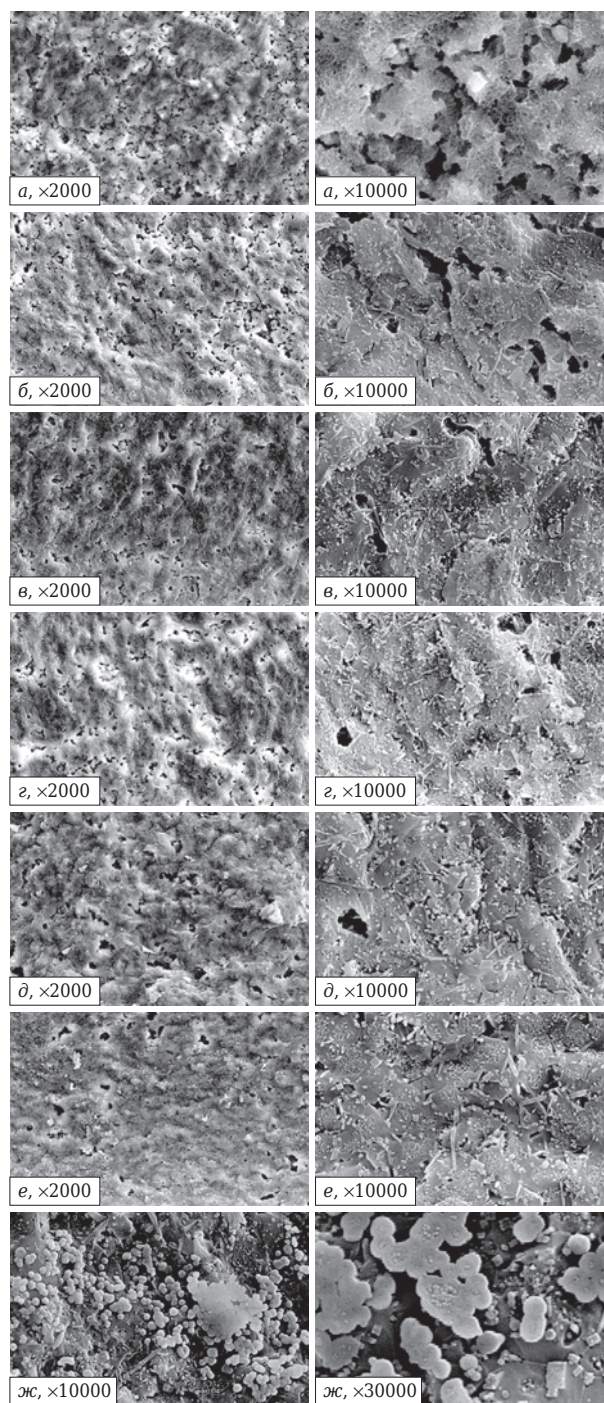


Рис. 4. Микроструктура образцов, термообработанных при 1125 °С (а–е) без выдержки (а) и с выдержкой в течение 1, 2, 3 и 4 ч (б), 5 ч (в); при 1250 °С (z, d) без выдержки (z) и с выдержкой 1, 2, 3, 4 и 5 ч (d); при 1275 °С без выдержки и с выдержкой 1 и 2 ч (e); ж — особенности (неоднородности) микроструктуры образцов, термообработанных при 1275 °С (0,1 и 2 ч). Слева — $\times 2000$ (а–е) и $\times 10000$ (ж); справа — $\times 10000$ (а–е) и $\times 30000$ (ж)

– основной кристаллической фазой образцов являются твердые растворы β -сподумена с присутствием рутила и алюмотитаната;

– образцы, термообработанные при 1250 °С с выдержкой на конечной температуре от 2 до

5 ч, имеют стабильный фазовый состав в виде твердого раствора β -сподумена и рутила;

– микроструктура образцов состоит из игольчатых, призматических и блочных кристаллов и равномерно распределенных пор;

– образцы спекаются до плотности ($2,478 \pm 0,002$) г/см³ при 1250 °С и до ($2,497 \pm 0,002$) г/см³ при 1275 °С, нулевой пористости и нулевого водопоглощения.

Таким образом, оптимальным режимом спекания заготовок из закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч отливок, полученных из сливов LAS-стекла после формования, для

формирования стабильного фазового состава в виде твердого раствора β -сподумена и рутила, а также нулевой пористости и водопоглощения, является термообработка при 1250 °С с выдержкой на конечной температуре от 2 до 5 ч.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости более глубоких исследований этого материала в направлении определения уровня физико-технических свойств и возможности его применения для изготовления изделий радиотехнического назначения.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры : справочное издание. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
2. **Суздальцев, Е. И.** Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
3. **Суздальцев, Е. И.** Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.
4. **Суздальцев, Е. И.** Стеклокерамика с регулируемой ϵ на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И.

Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С.16–19.

5. **Суздальцев, Е. И.** Исследование возможности снижения температуры предварительной кристаллизации литийалюмосиликатного стекла и его использования для изготовления изделий радиотехнического назначения / Е. И. Суздальцев, Д. В. Харитонов, А. С. Ермолаев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 49–53.

Suzdal'tsev, E. I. Study of the Possibility of Reducing Preliminary Crystallization Temperature of Lithium Aluminosilicate Glass and its use for Preparing Components for Radio Engineering Purposes / E. I. Suzdal'tsev, D. V. Kharitonov, A. S. Ermolaev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 238–242. ■

Получено 13.12.14
© Е. И. Суздальцев, А. С. Ермолаев,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ECERS 2015 — 14-я конференция Европейского керамического общества 2015

21–25 июня 2015 г.

г. Толедо, Испания

www.ESERS2015.org

Д. т. н. **В. В. Кузин**¹ (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**¹, к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**¹,
к. т. н. **К. В. Вепринцев**², **Н. Р. Портной**¹, к. т. н. **И. И. Сазанов**¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин»,
Москва, Россия

² ООО «Завод технической керамики», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ

Установлено, что под воздействием гидроабразивной струи существенно изменяется морфология поверхности высокоплотной керамики, причем ее структурный рисунок определяется условиями контакта струи, керамического образца и рабочей жидкости. Дефектов хрупкого происхождения на обработанных поверхностях не обнаружено.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, гидроабразивная обработка, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья является продолжением работы, описанной в статье [1].

Создание благоприятной морфологии поверхности керамических деталей обеспечивает уменьшение интенсивности их износа, увеличение надежности и расширение области их применения в инновационных машинах [2]. Для управления морфологией поверхности используют разные технологические методы, среди которых выделяется гидроабразивная обработка с ее специфическим инструментом — гидроабразивной струей, свойства которой можно изменять в широком диапазоне [3]. За счет изменения режима обработки обеспечивается разный уровень воздействия на поверхность, под действием которого формируется ее морфология.

В работе поставлена цель — изучить влияние гидроабразивной обработки на морфологию поверхности деталей из высокоплотной керамики. Экспериментальные исследования проводили с использованием шведской установки гидроабразивного резания «MicroWATERJET F4». В качестве заготовок применяли пластины из оксидной керамики (93–94 HRA, $\sigma_{изг} = 420$ МПа). Для оценки состояния обработанных поверхностей использовали оптический микроскоп ИМЦЛ 200×75А, стереомикроскоп «SteREO Discovery.V12» и электронно-сканирующий микроскоп VEGA3 LMN фирмы «Tescan», Чехия. Более подробно методика исследования изложена в работе [1].

✉
В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Построенная ранее [1] 3D-модель керамической заготовки при гидроабразивном резании и ее фрагмент (сечение А–А) показаны на рис. 1, а. На этом фрагменте изображены: входная криволинейная поверхность Кр (от линии $a_1 - a_1^1$ до линии $b - b^1$), наклонная поверхность П1 (от линии $b - b^1$ до линии $c - c^1$), вертикальная поверхность П2 (от линии $c - c^1$ до линии $d - d^1$) и наклонная поверхность П3 (от линии $d - d^1$ до линии $e - e^1$). На рис. 1, б показан вид сверху на керамический образец, на котором выделена криволинейная поверхность Кр. Общий вид одной из поверхностей профиля реза с нанесенными границами характерных областей (Кр, П1, П2 и П3) приведен на рис. 1, в, вид на нижнюю (опорную) поверхность керамической заготовки — на рис. 1, г. Анализ морфологии каждой из этих поверхностей позволил выявить их отличительные особенности. Последовательно проанализируем эти особенности.

В первоначальный момент обработки гидроабразивная струя активно воздействует как на торцевую, так и на верхнюю поверхность керамической заготовки за счет ее фактического разделения на два потока. Основной поток не изменяет направление движения и перемещается вдоль торцевой поверхности керамической заготовки, формируя при этом устье реза. Значительно меньший по объему поток гидроабразивной струи изменяет направление и перемещается по верхней поверхности керамической заготовки. В результате этого воздействия существенно изменяется морфология этой поверхности по сравнению с исходной.

Типичным структурным рисунком исходной поверхности керамической заготовки яв-

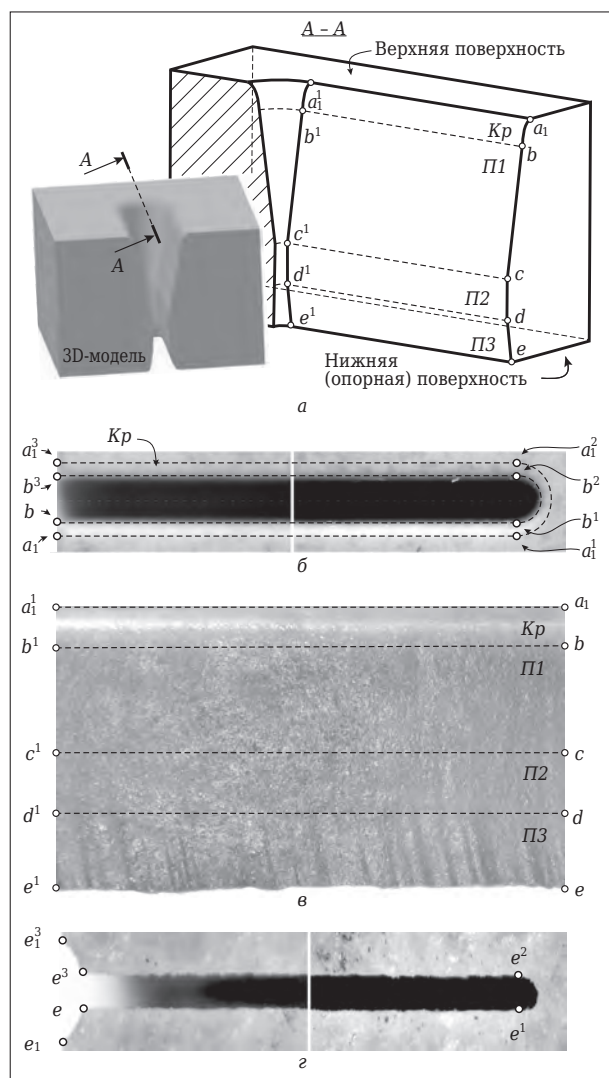


Рис. 1. Детализированный вид поверхностей, сформировавшихся в процессе гидроабразивного резания образца из высокоплотной оксидной керамики

ляются чередующиеся непрерывные выступы и канавки (рис. 2, а), которые формируются рабочей частью шлифовального круга в результате микрорезания алмазными зёрнами [4]. На этой поверхности присутствуют многочисленные трещины и области локальных разрушений керамики, имеющих хрупкую природу появления [5]. Наибольшее число этих областей (до 80 %) имеют неправильную форму с острыми краями размером до 10 мкм, что свидетельствует о том, что разрушение произошло в результате отрыва одного зёрна или конгломерата нескольких зёрен из керамического каркаса [6]. Достаточно часто эти области локальных разрушений соединяются с образованием «борозд» локальных разрушений, ориентированных вдоль направления шлифования [7].

Структурный рисунок этой поверхности керамического образца после гидроабразивного

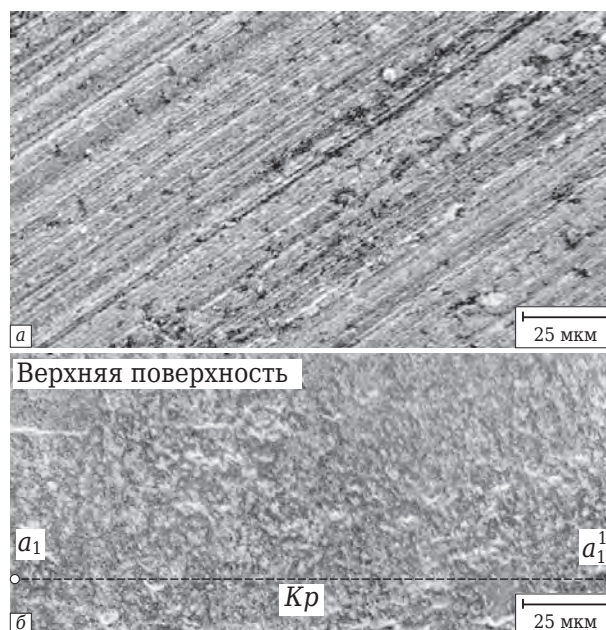


Рис. 2. Морфология верхней поверхности керамического образца до (а) и после гидроабразивной обработки (б)

воздействия показан на рис. 2, б (рассматриваемая поверхность расположена выше линии $a_1 - a_1^1$). Видно, что на поверхности отсутствуют: 1 — направленный рисунок и 2 — дефекты в виде трещин и областей локального разрушения поверхностного слоя керамики. Главной морфологической чертой этой поверхности является ее шагреновый рисунок с мелкими гладкими выступами волнообразной формы. Размеры этих выступов изменяются в широких пределах (0,5 – 10 мкм), причем по мере удаления от линии $a_1 - a_1^1$ размеры выступов заметно уменьшаются. Обращают на себя внимание несколько областей с практически ровной и гладкой поверхностью, происхождение которых можно связать с транскристаллитным разрушением крупных зёрен.

Входная криволинейная поверхность Kp на профиле реза характеризуется двумя сильно различающимися структурными рисунками (рис. 3, а). Этот факт можно связать с особенностями контакта гидроабразивной струи с поверхностями керамического образца и рабочей жидкостью. Примыкающий к верхней поверхности керамического образца участок поверхности Kp_1 имеет сильно развитый рельеф с большим числом чередующихся ямок и выступов разного размера. Все поверхности ямок и выступов имеют сглаженные формы, однако вершины выступов заострены. Размеры ямок изменяются от 0,5 до 15,0 мкм, причем наибольший размер имеют ямки, соединившиеся в одну из нескольких расположенных рядом. Острые выступы на этой поверхно-

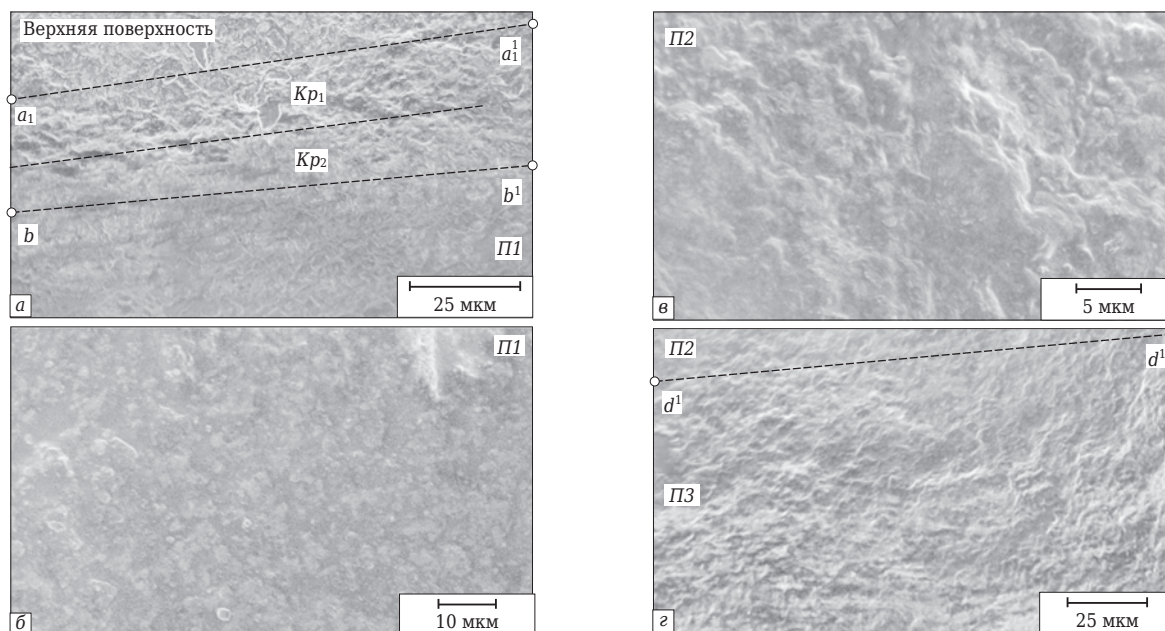


Рис. 3. Морфология поверхностей керамического образца, сформировавшихся при гидроабразивном резании

сти соединены в практически непрерывные ряды.

Участок поверхности Kp_2 , примыкающий к поверхности $П1$ керамического образца, имеет стабильно сглаженный структурный рисунок. На поверхности имеются следы от ямок значительных размеров, которые первоначально имели такие же форму и размеры, как ямки, расположенные на поверхности Kp_1 . Однако изменение условий контакта гидроабразивной струи с поверхностью керамического образца и рабочей жидкостью по мере формирования криволинейной поверхности Kp приводит к тому, что скользящие абразивные частицы полируют эту поверхность и сглаживают ямки.

Наклонная поверхность $П1$ имеет стабильный рисунок рельефа, заключающийся в сочетании разных по размерам сглаженных выступов с округленной вершиной, выступающих над практически плоской поверхностью (рис. 3, б). Размеры этих выступов изменяются в очень широком диапазоне, причем они имеют несимметричный вид и под большим углом ориентированы в направлении поступающей гидроабразивной струи. Выступы разделяются промежутками, форма которых напоминает протоки. Отличительной особенностью морфологии наклонной поверхности $П1$ являются риски, образовавшиеся в результате контактов с абразивными зернами, длиной до 20 мкм и шириной до 5 мкм. Боковые поверхности этих рисков являются гладкими, без трещин и областей локального разрушения керамики.

Число и размеры абразивных рисков увеличиваются на вертикальной поверхности $П2$

(рис. 3, в). Эта поверхность имеет более развитый рельеф по сравнению с поверхностью $П1$ за счет появившихся ямок и выступов с заостренными вершинами. Отмечено появление большого числа хаотично расположенных мелких ямок размерами до 1 мкм. На поверхности $П2$ трещин и областей локального разрушения керамики также не обнаружено.

Слой керамики на наклонной поверхности $П3$ характеризуется большим числом мелких выступов и неравномерно распределенными ямками (рис. 3, г). Статистический анализ показал, что площадь этих углублений составляет 25 – 33 % общей площади поверхности $П3$. В непосредственной близости от линии $d - d^1$ (граница поверхностей $П2$ и $П3$) формируются крупные выпуклости и впадины, определяющие характерную волнистость этой поверхности. На приведенном фото хорошо виден шаг образующихся соседних волн. Отмечено, что поверхность впадин более сглажена, чем поверхность выступов.

Установлено, что режимы гидроабразивной обработки принципиально не изменяют морфологию образующихся поверхностей, но существенно влияют на шероховатость обработанных поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что под воздействием гидроабразивной струи существенно изменяется морфология поверхности высокоплотной керамики, причем структурный рисунок определяется услови-

ями контакта струи, керамического образца и рабочей жидкости. Все сформированные поверхности имеют сглаженный рельеф, на котором в отдельных случаях образуются риски от контакта абразивных зерен с поверхностью керамики. Дефектов в виде трещин и областей локального разрушения керамики, характерных для алмазного шлифования, на поверхностях, образованных гидроабразивной струей, не обнаружено. Режимы гидроабра-

зивной обработки принципиально не изменяют морфологию поверхности высокоплотной керамики.

* * *

Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57414X0003).

Библиографический список

1. Григорьев, С. Н. Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, К. В. Вепринцев, Н. Р. Портной, И. И. Сазанов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 51–56.
2. Старков, В. К. Повышение эксплуатационных характеристик изделий из керамических материалов методами механической и термической обработки / В. К. Старков, В. В. Кузин, В. Ф. Попов [и др.]. — М. : ВНИИТЭМР. Машиностроительные производства. Сер. Прогрессивные технологические процессы в машиностроении : обзорная информ. — 1989. — Вып. 4. — 62 с.
3. Полянский, С. Н. Технология и оборудование гидроабразивной резки / С. Н. Полянский, А. С. Нестеров // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 43–46.
4. Кузин, В. В. Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на основе нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

Kuzin, V. V. Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride /

V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

5. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752–753. — P. 402–406.

6. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

Kuzin, V. V. Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

7. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Engineering Materials. — 2012. — Vol. 496. Precision Machining. — P. 127–131. ■

Получено 13.12.14

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров,
К. В. Вепринцев, Н. Р. Портной,
И. И. Сазанов,
2015 г.

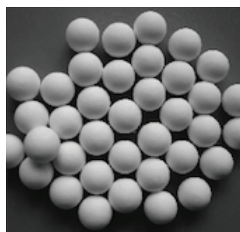
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ASEAN
Ceramics
2015 Bangkok**

ASEAN Ceramics 2015

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

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



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



9–11 сентября 2015 г.

г. Бангкок, Таиланд

<http://asean ceramics.com/>



ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Добросмыслов С. С., Кирко В. И., Нагибин Г. Е.

Патент RU 2509751
МПК C04B35/457

Высокопроводящий керамический материал, содержащий основу в виде диоксида олова с добавками ультрадисперсного порошка оксидов металлов, отличается тем, что с целью снижения удельного электрического сопротивления в широком интервале температур (20–500 °С) в качестве одной из добавок используют оксид серебра (II) при следующем соотношении компонентов, мас. %: диоксид олова 90–96, оксид сурьмы (III) 2, оксид серебра (II) 2–8. Технический результат изобретения — получение высокопроводящего керамического материала, обладающего низким удельным электрическим сопротивлением в широком интервале температур от 20 до 500 °С. Материал может быть использован для создания нерасходуемых (несгораемых) анодов электролизеров при производстве алюминия, электродов для стекловаренных печей и электрорезистивных нагревателей.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*. — 2014. — № 8.

КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИКАРБИДА АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Акаmine К., Моригава К., Йоситоми Д., Утида Й.

Патент RU 2509753
МПК C04B35/657, C04B35/103, C04B35/56

Способ включает приготовление смеси, состоящей в основном из углеродсодержащего исходного материала, имеющего средний диаметр частиц $\leq 0,5$ мм и содержащего оксид алюминия исходного материала, имеющего средний диаметр частиц ≤ 350 мкм. Молярное отношение углеродсодержащего исходного материала к содержащему оксид алюминия исходному материалу (C/Al_2O_3) от 0,8 до 2,0; гомогенное перемешивание смеси, чтобы обеспечить изменчивость содержания компонента С в пределах $\pm 10\%$; плавление смеси в дуговой печи при температуре ≥ 1850 °С. Полученный материал содержит более 95 мас. %

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

суммы С и Al_2O_3 , из которых ≥ 45 мас. % фаза Al_4O_4C , < 10 мас. % другая фаза и остаток — Al_2O_3 . Изобретение относится к производству огнеупорного материала на основе оксикарбида алюминия. Технический результат изобретения — увеличение выхода Al_4O_4C с одновременным уменьшением содержания Al_4C_3 и достижение высокой производительности способа.

«Бюллетень». — 2014. — № 8.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Бушуев В. М.

Патент RU 2510386
МПК C04B35/52, C23C14/14

Способ изготовления изделий из композиционных материалов включает размещение в реторте замкнутого объема тиглей с кремнием и силицируемой заготовки(ок) из пористого термостойкого материала, установленной на подставке и/или фиксирующей ее геометрию оснастке, ее (их) силицирование парожидкостным методом путем нагрева, выдержки при температуре карбидизации кремния и охлаждения в его парах. Способ отличается тем, что перед установкой заготовки(ок) на подставку и/или фиксирующую ее геометрию оснастку на их контактирующих с заготовкой поверхностях формируют покрытие из нитрида или карбонитрида бора или между заготовкой и подставкой или оснасткой устанавливают проставки или фиксирующие геометрию заготовки элементы, выполненные из указанных материалов.

Изобретение относится к области конструкционных материалов, работающих в условиях высокого теплового нагружения и окислительной среды, и может быть использовано в химической, нефтехимической и химико-металлургической отраслях промышленности, а также в авиатехнике для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред, в частности форсунок, тиглей, деталей тепловых узлов, высокотемпературных турбин и летательных аппаратов, испытывающих значительные механические нагрузки при эксплуатации. Технический результат изобретения — снижение образования дефектов на поверхности изделий.

«Бюллетень». — 2014. — № 9.

ОГНЕУПОРНАЯ МАССА

Кукарцев В. А.

Патент RU 2511106
МПК C04B35/14

Огнеупорная масса, включающая кристаллический кварцит, борную кислоту и добавку, отличается тем, что в качестве добавки содержит белый электрокорунд фракций 0,315 и 0,125 мм при следующем соотношении компонентов, мас. %: кристаллический кварцит 93,43–96,07, борная кислота 0,67–1,21, белый электрокорунд фракции 0,315 мм 2,75–4,15, белый электрокорунд фракции 0,125 мм 0,51–1,21. Изобретение относится к огнеупорной промышленности, а именно к составам огнеупорных масс, применяющихся для набивки тиглей индукционных печей при выплавке чугуна и стали. Технический результат изобретения — повышение эрозионной стойкости футеровки и ее огнеупорности.

«Бюллетень». — 2014. — № 10.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГОБушуев В. М., Бушуев М. В., Оболенский Д. С.,
Фалькович А. Н., Некрасов В. А.Патент RU 2511415
МПК C04B35/573, C04B35/591

1. Керамический материал на основе карбида и нитрида кремния, получаемый методом реакционного спекания, отличается тем, что в нем функцию заполнителя выполняет нитрид кремния, а функцию матрицы — карбид кремния и свободный кремний; при этом материал не имеет открытых пор, а свободный кремний представляет собой вкрапления в карбид кремния.

2. Способ изготовления изделий из керамического материала на основе карбида и нитрида кремния методом реакционного спекания включает приготовление пресс-массы на основе связующего и двух функционально разнородных порошков, один из которых выполняет в материале функцию заполнителя, а другой после проведения термохимической обработки — функцию матрицы, прессование заготовки и ее термохимическую обработку. Способ отличается тем, что в качестве будущего заполнителя используют порошок нитрида кремния, в качестве будущего матричного материала — порошок углерода. Термохимическую обработку проводят в парах кремния в

вакууме по режиму, предусматривающему нагрев до 1700–1800 °С, выдержку в указанном интервале температур в течение 1–2 ч и охлаждение. При этом используемый в качестве будущего заполнителя порошок нитрида кремния перед приготовлением пресс-массы капсулируют или капсулирование частиц порошка нитрида кремния проводят до или непосредственно в процессе термохимической обработки заготовки в парах кремния путем заполнения пор между частицами нитрида кремния и углерода конденсатом паров кремния, или путем частичной карбидизации частиц нитрида кремния, или путем комбинации указанных приемов.

3. Способ по п. 2 отличается тем, что капсулирование частиц нитрида кремния перед приготовлением пресс-массы проводят путем обработки их в кипящем слое в среде углеводорода, например в среде метана при 850–920 °С и давлении 6–36 мм рт. ст. в течение 20–48 ч. Капсулирование частиц нитрида кремния в процессе приготовления пресс-массы проводят путем их плакирования коксообразующим полимерным связующим с последующей карбонизацией связующего в составе отпрессованной заготовки.

4. Способ по п. 2 отличается тем, что осуществляемое до или непосредственно в процессе термохимической обработки заготовки в парах кремния капсулирование частиц порошка нитрида кремния проводится путем обработки заготовки в среде углеводородов, например в среде метана при 800–900 °С и давлении 6–36 мм рт. ст. в течение 20–72 ч.

5. Способ по п. 2 отличается тем, что капсулирование частиц порошка нитрида кремния проводят путем нагрева заготовки до 1500–1550 °С и охлаждения до 1300 °С с последующим нагревом до 1700 °С.

6. Способ по п. 2 отличается тем, что капсулирование частиц порошка нитрида кремния проводится путем нагрева с 1300 до 1700 °С, или по крайней мере до 1500 °С, при температуре паров кремния, превышающей температуру заготовки.

7. Способ по п. 2 отличается тем, что капсулирование частиц порошка нитрида кремния проводится путем использования в качестве связующего полисилоксанового связующего или коллоидного раствора кремнезема в воде.

«Бюллетень». — 2014. — № 10.

Обзор подготовлен редакцией
журнала «Новые огнеупоры»

УДК 669.168.054.82:666.76.001.8.02.(049.32)

**О книге В. А. Перепелицына, В. М. Рытвина, С. И. Гильварга,
В. А. Абызова, А. Н. Абызова и В. К. Козловой
«Ферросплавные алюминотермические шлаки»**

Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

Рецензируемая книга является первой в отечественной и мировой практике монографией, посвященной системному изучению и обобщению вещественного состава, микроструктуры, физико-химических свойств, направлений утилизации и опыта переработки практически всех разновидностей алюминотермических шлаков. Основной объем книги содержит сведения о составе, качественных характеристиках и применении уникальной шлаковой продукции ОАО «Ключевский завод ферросплавов» (Свердловская обл.). Накопленный за 70 лет функционирования этого предприятия шлаковый отвал имеет суммарные запасы собственных техногенных образований более 2,5 млн т. При этом на долю трех главных разновидностей шлаковых материалов — от алюминотермического производства ферротитана, металлического хрома и безуглеродистого феррохрома приходится более 2,2 млн т, т. е. около 90 % объема отвальной массы. Поэтому значительный объем монографии (главы 2, 3, 4 и 5, с. 33–193) авторы уделили характеристике химического и минерального составов и применению наиболее крупномасштабных разновидностей шлаков как текущего производства, так и находящихся в отвалах. В книге описаны промышленные испытания хромоглиноземистых и титаноглиноземистых шлаков, используемых в качестве главных сырьевых компонентов или функциональных добавок при производстве огнеупорных изделий, неформованных жаростойких материалов и смесей до и после службы в различных тепловых агрегатах.

На многочисленных примерах авторами книги убедительно показана полифункциональность алюминотермических шлаков, а именно опыт широкого их применения в различных отраслях промышленности, в том числе в огнеупорной отрасли, в качестве жаростойкого вторичного минерального сырья с температурой службы выше 1600 °С. Наиболее высокие показатели теплофизических свойств имеют корундобонитовые шлаки производства металлического хрома. Эти шлаки уже более 20 лет используются в качестве техногенного минерального сырья для производства высокоглиноземистого цемента и ряда других видов

продукции для высокотемпературных отраслей промышленности.

Отмечу 4 наиболее важных аспекта монографии:

1. Вклад в материаловедение алюминотермических шлаков. По глубине освещения вещественного состава и физико-химических свойств монография претендует на энциклопедию данной разновидности шлаковых материалов. Далее авторами впервые выявлено новое свойство алюминотермических шлаков — алюмофобность, т. е. способность ряда этих материалов не смачиваться металлическим алюминием и сплавами на его основе и не реагировать с ним.

2. Полифункциональность утилизации шлаков в качестве огнеупорных, жаростойких, вяжущих, абразивных и других ценных материалов для различных отраслей промышленности.

3. Рециклинг алюминотермических шлаков непосредственно в черной металлургии: шлакообразующие смеси, рафинированные шлаки, нейтрализаторы агрессивных шлаков (например, в установках ковш-печь), защитный гарнисаж в доменной печи и др.

4. Алюминотермические шлаки — уникальные вторичные минеральные ресурсы для получения ценных металлов и сплавов: ниобия, циркония, ванадия, никеля, титана, хрома и др. После извлечения этих металлов при комплексной переработке вся неметаллическая составляющая шлаков является также качественным сырьем для производства глинозема. Технология переработки титаноглиноземистого шлака на глинозем разработана ВАМИ (Санкт-Петербург).

Следует отметить, что в основу содержания книги положены результаты собственных оригинальных исследований коллектива авторов различного профиля: профессора, доктора геолого-минералогических наук, ведущего ученого по материаловедению технического камня в России В. А. Перепелицына, профессора, доктора экономических наук, заслуженного металлурга РФ В. М. Рытвина, председателя правления ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал» С. И. Гильварга, известных ученых в области

вяжущих и жаростойких материалов, профессора, доктора технических наук В. К. Козловой, кандидатов технических наук В. А. Абызова и А. Н. Абызова. В библиографическом списке имеются более 80 собственных публикаций, в том числе 20 авторских свидетельств и патентов авторов книги, цитированных в монографии.

Монография содержит полезную информацию для специалистов огнеупорной и метал-

лургической промышленности, предприятий строительной индустрии, а также для студентов вузов, обучающихся по соответствующим техническим специальностям.

Получено 30.12.14

© Рецензент — доктор технических наук, профессор **Ю. Е. Пивинский** (НВФ «Керамбет-Огнеупор»), 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь
European Powder Metallurgy Association

9-й международный симпозиум

«ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка»

8–10 апреля 2015 г., г. Минск, Беларусь

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в 9-м международном симпозиуме «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», который состоится 8–10 апреля 2015 г. на базе ГНУ «Институт порошковой металлургии» по адресу: г. Минск, ул. Платонова, 41. Параллельно 7–10 апреля 2014 г. будет проводиться 15-я международная специализированная выставка «Порошковая металлургия-2015» по адресу: г. Минск, пр-т Победителей, 20/2 (футбольный манеж). В работе симпозиума предполагается участие ведущих специалистов, занимающихся исследованиями, разработками, производством и использованием порошковых материалов, сварочных технологий, модифицированием функциональных поверхностей, нанесением защитных покрытий. Предполагается участие в симпозиуме специалистов Беларуси, России, Украины, Латвии, Польши, Германии и других зарубежных стран.

Тематика симпозиума

- Секция 1. «Порошковая металлургия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 2. «Новые порошковые композиционные материалы: проблемы получения и применение»
- Секция 3. «Инженерия поверхности»
- Секция 4. «Функциональные защитные покрытия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 5. «Передовые сварочные технологии, материалы и оборудование. Совершенствование нормативной базы»
- Секция 6. «Нanomатериалы и нанотехнологии»

Официальные языки симпозиума — русский и английский.

Контакты:

✉ **220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии**
☎ **(017) 290-99-93 Комякова Ольга Витальевна**
(017) 290-95-64 Макарская Кристина Анатольевна
Факс: **(017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru**

ABSTRACTS

UDC 666.762.32.017: 620.178.16

Silicate-lime slag corrosion mechanism for the RH-degassers

Rovnushkin V. A., Aksel'rod L. M., Smirnov L. A., Spirin S. A., Yarushina T. V., Maryasev I. G., Visloguzova E. V., Fefelov S. Yu. // *New Refractories*. — 2015. — No 3. — P. 65–71.

The results of interaction investigation between two types of slags and five types of periclase-spinel refractories are given in the article. The slags are the self-decomposing slag after the steel treating in JSC «Nizhny Tagil Iron and Steel Works» and the synthetic slag of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. The refractories are manufactured by «Magnezit Group» Ltd in both Russia and Slovakia («Slovmag»), as well as by two Chinese producers. The refractories slag resistances were compared, and their phase and their mineral compositions both before and after interaction were investigated. Ill. 4. Ref. 6. Tab. 3.

Key words: periclase-chrome refractory, RH-degasser, corrosion, lining, slag resistance.

UDC 666.76.022:669.162.266.242

The tests for refractories of new generation used in the SC «ArcelorMittal Temirtau»'s hot-metal ladles

Satbaev B. N., Zharmenov A. A., Koketaev A. I., Shalabaev N. T., Baitov K. K. // *New Refractories*. — 2015. — No 3. — P. 71–74.

The results of industrial tests carried out at the SC «ArcelorMittal Temirtau» on the iron surface protection in the hot metal ladles as well as on the ladle's heat insulating by means of coating materials are given in the article. The coating materials were produced at the Astana division of Republican State Enterprise «National Center on complex raw material processing of Kazakhstan Republic». The total economic impact of the new generation refractory materials application was calculated. Ill. 2. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: hot metal ladles, new generation refractories, self-propagating high-temperature synthesis technology, SC «ArcelorMittal Temirtau», hot metal ladles surface protection.

UDC 666.762.5.046.5 : 621.365.22

On the fused zirconium dioxide production

Sokolov V. A. // *New Refractories*. — 2015. — No 3. — P. 75–78.

The data are given on the fused stabilized zirconium dioxide production by means of electric arc furnace EDP-600M smelting. The fused lump and granular materials were obtained their structure being represented by cubic zirconium dioxide crystals. The production possibility of the stabilized zirconium dioxide by means of zirconium batch mixture electric arc melting is discussed in the article. Ill. 3. Ref. 8. Tab. 1.

Key words: stabilized zirconium dioxide (SCD), fused stabilized zirconium dioxide (FSCD), monoclinic modification, zirconium, electric arc furnace, melt crystallization, cubic modification.

UDC 666.762.2:666.3.022.66

Investigations on the materials creation on base of HCBS and fused quartz. Part III. Studying and updating the rotational molding

Pivinskii Yu. E. // *New Refractories*. — 2015. — No 3. — P. 79–90.

The chronology of research and innovation works in the rotational molding field, which have been implemented in both the quartz and steel-pouring refractory production is regarded in the article. For the first time in the domestic and world ceramic refractory production practice the rotational molding method got the wide-range implementation. The main requirements to the initial forming systems and to the molding conditions, permitting to obtain the semi-product of elevated density are analyzed. The industrial applicability of the method to the refractories products forming on base of other materials highly concentrated ceramic bonding suspensions is shown on various examples. Ill. 8. Ref. 30.

Key words: rotational molding, fused quartz highly concentrated ceramic bonding suspensions, ceramic concretes, volume concentration, excess coefficient, quartz steel-pouring refractories, molding condition, rotary velocity.

UDC 666.974.2.017:666.762.1.017]:620.16(420)(417)

Matrixdesign for better castables

Schnabel M., Buhr A., Kockegey-Lorenz R., Dagmar S., Dutton J. // *New Refractories*. — 2015. — No 3. — P. 91–97.

The use of monolithic refractories has spread throughout various industries over the past few decades. Today it is common practice to install monolithics in wear areas where, in the past, only refractory bricks were used. Unlike bricks the unshaped products require sintering in the application to obtain their final properties. The service temperatures in industrial applications are often below 1200 °C so castables lack sufficient energy for strong sintering reactions. However, industrial applications also demand improved castable properties such as better chemical stability, mechanical strength or abrasion resistance in the intermediate temperature range. The matrix is an important part of a refractory castable, which determines not only the workability and strength, but also the performance in application. Calcined and reactive aluminas and dispersing additives contribute significantly to the improvement of the matrix performance with respect to water demand, setting control and strength development. By optimising the overall particle size distribution of the fine and superfine materials, including the binder, not only can a better workability be achieved, but also the physical properties, especially in the intermediate temperature range can be improved. This paper reviews the role of matrix alumina in castables for intermediate temperature range applications and provides solutions for further improvement of ordinary low cement castables. Ill. 13. Ref. 7. Tab. 1.

Key words: low cement castables (LCC), matrix, calcined and reactive aluminas, dispersing aluminas, water demand, cold crushing strength, flowability, sodium-tripolyphosphate (STPP), sodium-hexametaphosphate (SHMP).

UDC 666.974.2-486:666.762.11-486].001.5

The heat-resistant corundum concrete reinforced by aluminum oxide fibers synthesized in the matrix while burning. Part VII. The investigation of corundum reinforced concrete resistivity against the carbon and hydrogen-containing surrounding (endogas)

Sokov V. N., Sokova S. D., Sokov V. V. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 99–100.

The corundum reinforced concrete with the resistivity in the carbon and hydrogen surroundings which had been appreciated as good, can be recommended to be applied at any temperatures below the maximum permissible one. The products also showed good resistance against the highly reductive surrounding. Ill. 2. Ref. 2.

Key words: heat-resistant corundum reinforced concrete, carbon-containing surroundings, hydrogen-contained surroundings, endogas, humid hydrogen, volume transformations (resistance) of concrete.

UDC 666.762.81.001.5

The studying of the possibility to estimate the graphite technology properties

Zemlyanoi K. G., Kashcheev I. D., Ust'yantsev V. M. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 101–108.

The investigating results on the oxidation rate estimation for various carbon materials are given in the article. It is shown how to use modern devices and investigation methods for the engineering evaluation of carbon materials quality. Ill. 4. Ref. 23. Tab. 6.

Key words: graphite, oxidation rate, differential thermal analysis, kinetics, structure.

UDC 666.762.2:669.186.3.043.1

The electro-corundum addition influence on the structure-phase transformations in the quartzite lining of the induction crucible furnace

Kukartsev V. A., Sazonov A. M., Babkin V. G., Tishin P. A. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 108–112.

The investigating results are given in the article on the phase interactions taking place between the metal, lining and gas inside the lining of the power-line frequency induction crucible furnace. The lining consisted of quartzite, boron acid and electro-corundum. The phase composition of lining was determined which had stood 295 ferrous alloys heats with the working temperatures up to 1570 °C. The phase and chemical compositions of both slagged and sintered lining layers were defined. Ill. 4. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: power-line frequency induction crucible furnace (PFIF), quartzite, lining zone, scanning electron microscopy (SEM), X-ray phase analysis (XPA).

UDC 661.55.002.2:016

The graphite behavior in course of aluminum nitrogen vapor phase epitaxy technique

Shishkin R. A., Elagin A. A., Beketov A. R., Baranov M. V. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 113–118.

The purity of the AlN synthesized by means of the vapor phase epitaxy technique depends mainly on the interactions of both the batch components and intermediate compositions with the bearing materials. The chemical transformations, the features of aluminum fluorides and nitride interactions with various graphite types are regarded in the article, the influence of fluorides on the synthesis resulting product is determined as well as the chemical principles of their interaction with graphite in course of AlN forming is explained. It was shown that the protection coating can be created on the graphite by means of the deposited AlN. The experimental and calculated data can be the base for the upgraded experimental-industrial installation designing for the disperse high-purity AlN production. Ill. 2. Ref. 25. Tab. 2.

Key words: aluminum nitride, vapor-phase epitaxy technique, graphite, aluminum fluoride.

UDC 666.266.6

The investigation of crystallized castings billets agglomeration obtained out of lithium-aluminum glass draining after the molding

Suzdal'tsev E. I., Ermolaev A. S. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 119–122.

The investigating results are given in the article for crystallized castings billets agglomeration obtained out of lithium-aluminum glass draining after the molding. Ill. 4. Ref. 5.

Key words: glass ceramics, lithium-aluminum glass (LAG), density, porosity, water absorption ability, X-ray phase analysis, microstructure.

UDC 621.924.93:666.3

Surface morphology of high-dense ceramics after the hydro-abrasive treatment

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov S. Yu., Veprintsev K. V., Portnoi N. R., Sazonov I. I. // New Refractories. — 2015. — No 3. — P. 123–126.

It was established that the hydro-abrasive jet has substantial impact on the high-density ceramics surface, its fabric being defined by the jet contact conditions, as well as by both the ceramic sample type and working fluid features. None of brittle defects was found on the treated surfaces. Ill. 3. Ref. 7.

Key words: high-density ceramics, hydro-abrasive treatment, surface morphology.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г.

E-mail: portugal@metalspain.com

г. Коимбра, Португалия

● Волнодисперсионный спектрометр **S8 TIGER**



- Анализ элементов от бериллия (4) до урана (92)
- Уровень измеряемых концентраций от миллионных долей (ppm) до 100%
- Возбуждение мощностью 4 кВт и током до 170 мА, позволяющее сократить время измерения и повысить производительность
- Стабильность и воспроизводимость результатов в течение длительного периода
- Простое управление спектрометром при помощи сенсорного экрана
- Автоматический сменщик коллимирующих масок для анализа образцов разного размера

● Настольный дифрактометр для фазового анализа **D2 PHASER**



- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Портативность, удобство и простота в эксплуатации

Bruker AXS

Innovation with Integrity

xray@bruker.ru
www.bruker.ru

● **ООО «Брукер»**
г. Москва 119017,
ул. Пятницкая д.50/2 стр. 1
Тел. (495) 517-9284, 517-9285
Факс (495) 517-9286

Региональные представительства:
Санкт-Петербург: (812) 323-4609
Екатеринбург: (343) 345-8592
Казань: (987) 290-8189
Новосибирск: (983) 121-6389



кералит

115093, Россия, Москва,
ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1
телефон: +7 (495) 789-65-31
email: info@keralit.com
сайт: www.keralit.com