



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



С Днем Победы!

5

МАЙ 2016



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

6-9 июня 2016 г.

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
Павильон 1

При содействии
ЦВК «Экспоцентр»



О Р Г А Н И З А Т О Р Ы :



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



Messe
Düsseldorf

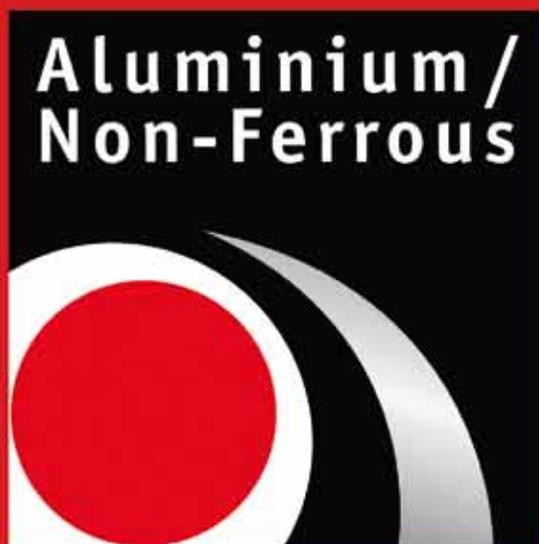


Messe
Düsseldorf
Moscow

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



Международная выставка
производителей
труб и трубопроводов



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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.	ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.
БЕЛЯКОВ А. В.	ЛУКИН Е. С.	ФОМИЧЕВ М. С.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	МОЖЖЕРИН В. А.	ШЕВЧИК А. П.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	ОДЕГОВ С. Ю.	ШЕШУКОВ О. Ю.
ВОРОНИНА О. Б.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.	ШУБИН В. И.
ГОРБАНЕНКО В. М.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.	ЮРКОВ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.	ПЫРИКОВ А. Н.	_____
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СМИРНОВ Л. А.	ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
ГРИШПУН Е. М.	СОКОВ В. Н.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОЛОВ В. А.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ДОРОГАНОВ В. А.	СОСКОВЕЦ О. Н.	SEMCHENKO GALINA (УКРАИНА)
КАЛЕНДА А. В.	СТОЛИН А. М.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	СУВОРОВ С. А.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.	
КУРУНОВ И. Ф.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, А. Н. Сипицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.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. 8
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 20.05.16. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Точилкин Виктор В. Анализ работы системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша...3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лепезин Г. Г. Минералы группы силлиманита — перспективный вид сырья для импортозамещения в огнеупорной отрасли России.....6

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Белов С. В., Черемисина Т. Н. Пылеобразование и решения по пылеулавливанию при обработке полезных ископаемых в карьерах.....14

ТЕПЛОТЕХНИКА

Нижегородов А. И., Звездин А. В. Преобразование эксергии вермикулита в энергию его механической трансформации при обжиге в электропечах с «нулевым» модулем.....19

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов.....27

Кашчев И. Д., Баяндина М. А., Баяндина Т. В. Муллитокорундовый материал на основе высокоглиноземистого шамота марки RASC.....34

Соков В. Н., Соков В. В. Бесклинкерное комплексное вяжущее из отходов огнеупоров и изделия на его основе. Часть 3. Оптимизация состава комплексного вяжущего на основе кека и шлиф-порошков и установление взаимосвязи технологических факторов с его свойствами.....37

Дзюнь-хун Чэнь, Мин-вэй Янь, Дун-фан Лиу, Пэн Цзян, Бинь Ли, Изя-линь Сунь. Влияние микроструктуры на образование поврежденного слоя на периклазогерцинитовых изделиях.....39

Семченко Г. Д., Повшук В. В., Старолат Е. Е., Борисенко О. Н. Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров с разным количеством графита в шихте при использовании модификаторов жидкой ФФС и графита.....44

Каризанги С. Г., Немати А., Шахраки А. Влияние нанодобавки Fe₂O₃ на плотность и стойкость к гидратации MgO–CaO-огнеупоров.....49

Пономарев С. Г., Тарасовский В. П., Кошкин В. И., Боровин Ю. М. Керамические поглотители СВЧ-энергии на основе продуктов химического диспергирования алюминиево-магниевых сплавов.....54

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Салаи Тибор, Фаркаш Балаж. Микрообработка высокоплотной токопроводящей керамики с использованием электроэрозионного фрезерования. Часть 2.....58

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам.....63

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).....65

Abstracts.....75

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Vdovin K. N., Tochilkin Vasili V., Tochilkin Victor V. Steel teeming ladle – tundish system operational analysis for the billet CCM and the refractory design development of the tundish receiving chamber.....3

RAW MATERIALS

Lepezin G. G. Sillimanite mineral family is the promising import-substituting raw material for the Russian refractory industry.....6

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Belov S. V., Cheremisina T. N. Dust formation and the approaches to the dust collection while ore dressing in the open pits.....14

HEAT ENGINEERING

Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V. The conversion of the vermiculite exergia into the energy of its mechanical transformation when firing in the electric furnace with «zero» module.....19

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. The investigation of the HSCS-fused quartz production process. Part 10. About some properties of the cristobalite-containing materials.....27

Kashcheev I. D., Bayandina M. A., Bayandina T. V. Mullite-corundum material on base of RASC high-alumina fireclay.....34

Sokov V. N., Sokov V. V. Clinkerless complex binder out of refractory wastes and products on its base. Part III. Complex binder composition's optimization on base of cake and microgrits and the dependence of its properties on the process conditions.....37

Jun-hong Chen, Dong-fang Liu, Ming-wei Yan, Peng Jiang, Bin Li, Jia-lin Sun. Influence of microstructure on formation of deterioration layer in periclase-hercynite bricks.....39

Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. Periclase-carbon refractories properties with various amount of graphite in the batch when using the liquid phenol-formaldehyde resin's and graphite's modifiers.....44

Kahrizangi S. G., Nemati A. Shahraki A. The effect of nano-sized Fe₂O₃ addition on densification and hydration resistance of MgO–CaO refractories.....49

Ponomarev S. G., Tarasovskii V. P., Koshkin V. I., Borovin Yu. M. Ceramic microwave energy absorbers on base of chemically dispersed aluminum-magnesium alloys.....54

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Szalay Tibor, Farkas Balazs. Micro-machining of the high-density current-conducting ceramics by means of electrical discharge milling. Part 2.....58

INVENTIONS

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

INFORMATION

International conference of refractorists and metallurgists (7–8 April 2016, Moscow).....65

Abstracts.....75

Д. т. н. **К. Н. Вдовин**, **Василий В. Точилкин**, д. т. н. **Виктор В. Точилкин** (✉)

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

УДК 666.76:[621.746.329.047:669.18.046.518

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫЙ КОВШ – ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ СОРТОВОЙ МНЛЗ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИЕМНОЙ КАМЕРЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША

Представлены анализ работы системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш (ПК) сортовой МНЛЗ, а также вопросы организации движения потоков стали в приемной камере ПК. Показано существенное влияние новых компоновок огнеупорных конструкций на параметры потока металла в приемной камере ПК. Совершенствование оборудования приемной камеры обеспечивает эффективное формирование потоков металла в камере и безаварийную работу МНЛЗ.

Ключевые слова: МНЛЗ, промежуточный ковш (ПК), неметаллические включения (НВ), математическое моделирование, потоки металла, огнеупорные конструкции.

Система сталеразливочный ковш – промежуточный ковш (ПК) сортовых МНЛЗ обеспечивает прохождение, рафинирование и дозирование жидкой стали в кристаллизатор [1, 2]. Совершенствование элементов приемной камеры ПК влияет на безаварийную работу и повышение качества стали, разливаемой на МНЛЗ [3, 4]. На рис. 1 показана компоновка оборудования приемной камеры 5-ручьевого ПК сортовой МНЛЗ. Анализ существующей компоновки огнеупорных конструкций ПК показал следующее:

- приемная камера ПК образована огнеупорным блоком в виде дна и рядом стоящими порогами (в сторону разливочной камеры ковша);
- разливочные камеры формируются порогами.

В металле, поступающем в ПК, содержатся неметаллические включения (НВ), которые с течением времени всплывают [4, 5]. Для удаления крупных НВ (>20 мкм) используют металлоприемники, перегородки и пороги специальной конструкции [2, 6]. При номинальном уровне металла в ПК менее 700 мм установка донных металлоприемников исключена из-за больших скоростей возвратных струй на поверхности сталь – шлак [4]. Металлоприемники, перегородки и пороги имеют различные форму, размеры, место расположения в ПК [4, 5–11].

Металл поступает в приемную камеру ПК из сталеразливочного ковша:

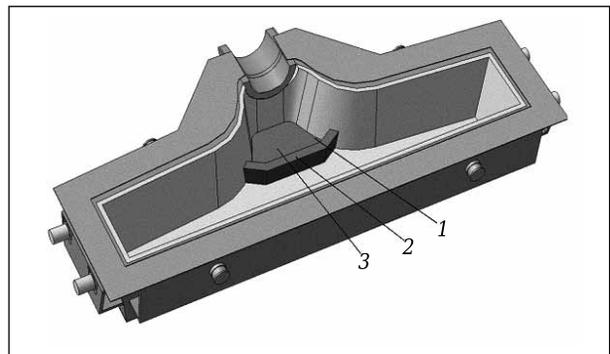


Рис. 1. Промежуточный ковш сортовой МНЛЗ: 1 — приемная камера; 2 — пороги; 3 — дно приемной камеры

– открытой струей (в начальный период разливки при первом открытии шиберного затвора сталеразливочного ковша). При этом интенсивно размывается боковая поверхность ПК: торкрет-масса и основной бетон боковой стенки ковша. Это приводит к нарушению целостности боковой поверхности ПК в приемной камере, аварийной ситуации — разрушению брони ковша и выходу стали из ковша, увеличению количества НВ металле;

– через специальную защитную трубу, удерживаемую манипулятором. При этом также развиваются интенсивные течения в районе борта ПК, что размывает поверхность борта ковша в районе его стыка со дном.

Предложенная математическая модель описывает движение жидкого металла [3, 5, 9] в ПК. При ее составлении использованы уравнения Навье – Стокса, неразрывности потока, конвективной диффузии [9]. Геометрия модели определяется компоновкой ковша и расположением оборудова-



Виктор В. Точилкин
E-mail: toch56@mail.ru

ния внутренней полости ПК. Масштаб модели 1 : 1. Соответствующие уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{V}, \\ \nabla \vec{V} = 0, \\ \vec{u} \nabla C - D \nabla^2 C = 0, \end{cases}$$

где \vec{V} — вектор скорости жидкости; \vec{F} — объемные силы; p — давление жидкости; ∇_p — гради-

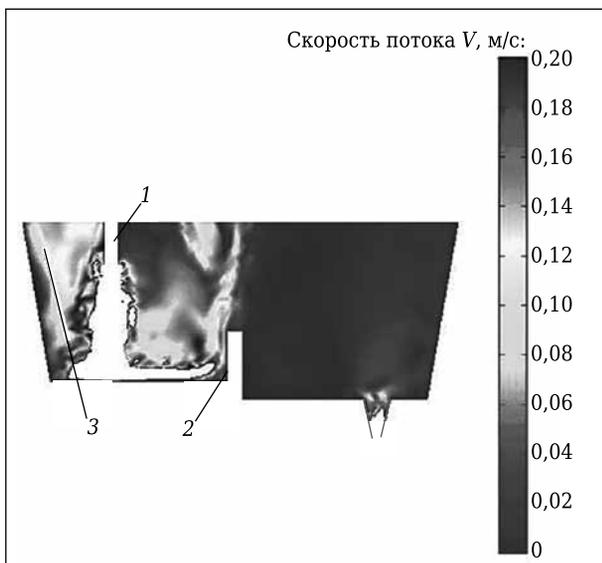


Рис. 2. Приемная камера ПК: 1 — защитная труба сталеразливочного ковша; 2 — порог приемной камеры; 3 — скоростные потоки металла на боковой поверхности приемной камеры ПК



Рис. 3. Приемная камера ПК, оснащенная защитой ее боковой поверхности: 1 — приемная камера; 2 — защита боковой поверхности ковша; 3 — порог на границе приемной и разливочной камер

ент давления; ν — коэффициент кинематической вязкости; ∇^2 — лапласиан \vec{V} ; ρ — плотность стали; \vec{u} — вектор скорости движения частиц включений; t — время; ∇ — оператор; C — концентрация примеси; D — коэффициент диффузии.

На рис. 2 показана картина распределения потоков металла в приемной камере. Математическим моделированием установлено следующее:

- струя металла, падающая через защитную трубу в приемную камеру ПК, создает скоростные вертикальные восходящие ($>0,2$ м/с) потоки металла и интенсивные боковые в сторону борта ковша. Это приводит к интенсивному размыванию торкрет-массы боковой поверхности ПК;

- в приемной камере ПК наблюдаются потоки металла со скоростью больше допустимой (до 0,16 м/с) [5]. Это приводит к интенсивному захвату НВ на поверхности раздела шлак – сталь приемной камеры, последующему затягиванию НВ в металл и оголению зеркала металла в приемной камере.

- наибольшая скорость потока металла отмечена в зонах выхода боковых стенок ковша от дна.

С помощью моделирования создана новая компоновка приемной камеры, оснащенная защитой ее боковой поверхности (рис. 3) [5, 8, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение созданных огнеупорных изделий приемной камеры ПК сортовой МНЛЗ с боковой защитой позволяет эффективно исключить воздействие потоков жидкого металла (в виде открытой струи металла в момент начала разливки и боковых потоков со дна ковша при использовании защитной трубы в номинальном режиме разливки) на боковую поверхность приемной камеры. Это исключит размывание торкрет-массы борта ковша и аварийные ситуации; обеспечит стабильность процесса разливки; повысит качество разливаемого металла благодаря уменьшению количества НВ, попадающих из приемной камеры ПК МНЛЗ в кристаллизатор.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование конструкции огнеупоров разливочной камеры промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Филатова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 3–7.
2. **Вдовин, К. Н.** Redesign of Refractories for the Pouring Chamber of the Tundish of a Continuous Section Caster / К. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Filatova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 439–442.
3. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разливки стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Металлург. — 2014. — № 4. — С. 80–82.
3. **Исаев, О. Б.** Моделирование современных процессов внепечной обработки и непрерывной разливки

стали / О. Б. Исаев, Е. А. Чикарёв, В. В. Кислица [и др.] ; под общ. ред. Е. Х. Шахпазова. — М. : Metallurgizdat, 2008. — 373 с.

4. **Точилкин, В. В.** Методика расчета металлоприемника промежуточного ковша МНЛЗ / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2008. — № 6. — С. 44–47.

5. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.

6. **Точилкин, В. В.** Модернизация промежуточного ковша МНЛЗ для обеспечения повышения качества разливаемой стали / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2007. — № 2. — С. 5–7.

7. **Ушаков, С. Н.** Разработка оборудования системы распределения потоков стали для промежуточного ковша / С. Н. Ушаков, А. А. Хоменко, К. Н. Вдовин [и др.] // Сталь. — 2009. — № 3. — С. 13–17.

8. **Вдовин, К. Н.** Разработка элементов приемной камеры промежуточного ковша слябовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Е. А. Мельничук, А. В. Нефедов [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 3. — С. 23–27.

9. **Зекели, Дж.** Компьютерное конструирование (CAD–CAM-метод) промежуточного разливочного устройства / Дж. Зекели, Н. Эль-Кадах ; пер. с англ. под ред. В. А. Кудрина // Инжекционная металлургия '86 : труды конференции. — М. : Металлургия, 1990. — С. 134–146.

10. **Семенов, М. В.** Методика расчета работоспособности элементов промежуточного ковша МНЛЗ / М. В. Семенов, В. В. Точилкин // Вестник машиностроения. — 2007. — № 6. — С. 41–43.

11. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7. ■

Получено 02.03.16

© К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин, 2016 г.

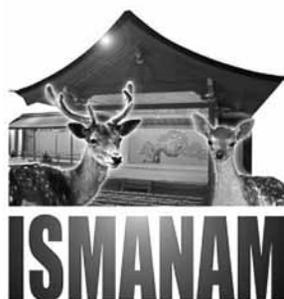
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ISMANAM 2016 — 23-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ МАТЕРИАЛАМ

3–8 июля 2016 г.

Университет Тохоку, г. Сендай, Япония



Темы:

- Нанокристаллические и субмикронные зернистые материалы
- Металлические, оксидные и полимерные стекла
- Нанопористые материалы
- Сыпучие металлические стекла
- Тонкие пленки и покрытия
- Квазикристаллические материалы
- Атомная и электронная структура
- Механосинтез, механическое легирование
- Магнитные свойства частиц от нано- до макродиапазона
- Механические, химические свойства, фазовые превращения
- Теоретическое и компьютерное моделирование
- Ближайшие и долгосрочные перспективы



<http://ismanam2016.org/>

УДК. 549.613:666.762.11.001.8

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ СИЛЛИМАНИТА — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВИД СЫРЬЯ ДЛЯ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ РОССИИ

Минералы группы силлиманита (андалузит, силлиманит, кианит) имеют общую формулу Al_2SiO_5 (мас. %: Al_2O_3 62,9, SiO_2 37,1). Механическая активация кианита снижает температуру его муллитизации на 200–250 °С, при этом в десятки раз уменьшается и длительность обжига. Вовлечение отечественного вида сырья в производство высокоглиноземистых огнеупоров с учетом новых технологий переработки позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости и в разы уменьшить транспортные издержки. Именно в этом и состоит суть предложений по импортозамещению.

Ключевые слова: минералы группы силлиманита (МГС), высокоглиноземистые огнеупоры (ВГО), силумин, алюминий, кианит-силлиманитовые концентраты, кинетика муллитизации кианита.

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы силлиманита (МГС: андалузит, силлиманит, кианит — синоним дистен) имеют общую формулу Al_2SiO_5 (мас. %: Al_2O_3 62,9, SiO_2 37,1), характеризуются высокой температурой плавления, кислотоустойчивостью, не размягчаются при нагревании. Ресурсы МГС в нашей стране составляют миллиарды тонн; есть ряд разведанных месторождений, которые можно разрабатывать открытым способом. Технология обогащения разработана, получаемые концентраты высокого качества и пригодны для производства огнеупоров, керамики, силумина, алюминия и другой высокотехнологичной продукции. На основе МГС создаются глазури, эмали, стержни сварочных аппаратов, химическая посуда, санитарные изделия, высоковольтные изоляторы, свечи зажигания, пирометрические трубки, различного рода литейные формы и другая высокотехнологичная продукция.

Андалузит (And) обнаружен в 1787 г. в Андалузии (Испания). Сингония ромбическая. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,798 \text{ \AA}$, $b = 7,903 \text{ \AA}$, $c = 5,557 \text{ \AA}$; плотность 3,1–3,2 г/см³, тепловое расширение 4 %. Минерал встречается в метаморфических породах низких и умеренных давлений. Месторождения известны в ЮАР, во Франции, Индии, США, Австралии, России. Разновидности: виридин — марганецсодержащий андалузит и хиастолит — андалузит с кре-

стообразно ориентированными включениями других минералов.

Силлиманит (Sill) описан в 1824 г. и назван в честь американского профессора химии и минералогии Б. Силлимана (Benjamin Silliman, 1779–1864 гг.). Сингония ромбическая, параметры элементарной ячейки: $a_0 = 7,488 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,681 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,777 \text{ \AA}$; плотность 3,2–3,3 г/см³, тепловое расширение 8 %. Характерен для метаморфических пород низких и умеренных давлений, средних и высоких температур. Месторождения известны в Индии, ЮАР, США, Австралии и России.

Кианит (Ky) — название произошло от греческого слова «kyanos» — синий, синоним — дистен. Сингония — триклинная, параметры элементарной ячейки: $a_0 = 7,126 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,852 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,572 \text{ \AA}$; плотность 3,5–3,7 г/см³, тепловое расширение 16–18 %. Встречается в метаморфических породах средних и высоких давлений и умеренных температур. Среднестатистические составы природных МГС представлены в табл. 1. Они мало чем отличаются один от другого, за исключением образцов кианита из эклогитов мантии,

Таблица 1. Среднестатистический состав МГС* наиболее крупных месторождений и рудопроявлений России, мас. %

Минералы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	MgO
Андалузиты	36,66 (n = 28)	62,63 (n = 28)	0,02 (n = 28)	0,01 (n = 28)	0,01 (n = 28)	0,02 (n = 28)
Силлиманиты	36,72 (n = 26)	62,09 (n = 26)	0,56 (n = 26)	0,01 (n = 23)	0,01 (n = 16)	0,01 (n = 7)
Кианиты	37,40 (n = 65)	62,59 (n = 65)	0,26 (n = 65)	0,01 (n = 53)	0,01 (n = 61)	0,01 (n = 47)

* Теоретический состав МГС, мас. %: SiO_2 37,1, Al_2O_3 62,1; n — число анализов, по которым проведено усреднение.



Г. Г. Лепезин
E-mail: lepezin@igm.nsc.ru

в которых фиксируется повышенное содержание хрома.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МГС

Производство высокоглиноземистых огнеупоров (ВГО). В связи с переходом на ресурсосберегающие технологии и прогрессивные методы выплавки металла повышаются требования к качеству огнеупоров. ВГО занимают ведущее положение в прогрессивной металлургической технологии. По составу ВГО подразделяются на муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые огнеупорностью соответственно 1750–1850, 1800–1900 и 1850–1950 °С. ВГО получают из МГС и корунда. На предприятиях США, Западной Европы и Японии ВГО применяют в конвертерном, электродуговом производстве и при непрерывной разливке стали в виде блоков для кладки стен, крупноблочных конструкций, волокнистых материалов, песко-цементных и пластичных масс. Из ВГО изготавливают плиты для шиберных затворов сталеразливочных ковшей, футеровку ковшей, погружаемые стаканы и др.

Андалузит и силлиманит имеют низкое тепловое расширение, поэтому из этих минералов можно сразу создавать требуемые формы, в то время как кианит с тепловым расширением 16–18 % необходимо предварительно обжигать, т. е. муллитизировать. Обжиг производится обычно при температуре выше 1500 °С. В необожженном виде кианит используют в качестве добавки для повышения содержания Al₂O₃. При этом увеличение объема за счет кианита в последующем может компенсировать возможную усадку получаемых изделий.

Система Al₂O₃–SiO₂ является единственной системой для изготовления огнеупорных стекловолокон с рабочими температурами 1100–1200 °С (Al₂O₃ 45–50 %) и 1300–1400 °С (Al₂O₃ 60–62 %). При вовлечении МГС в производство отпадает необходимость дозирования и смешения компонентов шихты, устраняется брак в производстве волокна из-за наличия в волокне неволоконистых включений и полностью ликвидируется смесительно-подготовительное отделение.

Производство силумина и алюминия. При существующих объемах производства алюминия проблема дефицита глинозема в алюминиевой отрасли России не может быть решена за счет отечественных бокситов, нефелиновых руд (традиционные для нашей страны виды сырья), сынныритов, анортозитов, зол и каолинов из-за низкого качества, относительно малых запасов и отсутствия эффективных и экологически безопасных технологий переработки. Нет перспектив и у импорта. Будущее российского алюминия в МГС.

В 2013–2014 гг. Институт геологии и минералогии, Институт теплофизики и Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН провели опыты по плавлению МГС и содержащих их кварцитов в восстановительных условиях с применением плазменного нагрева [1, 2]. Эксперименты реализованы на концентратах и рудах конкретных месторождений Урала и Сибири (табл. 2). В качестве восстановителей использовали древесный уголь, древесные опилки, графит; плазмообразующим компонентом был аргон. Среднестатистический состав продуктов электротермии:

силумин — Al 92,76, Ti 0,09, Fe 0,16, Si 7,04; число анализов n = 65. Сорга по ГОСТ 1583: АК12ч (Сил-1), АК12пч (Сил-0) и Ак12оч (Сил-00). Из общего количества анализов (n = 429) в 57 % (n = 245) содержание Al превышает 98 мас. % (X = 99,12);

кремний — Si 99,77, Ti 0,0, Fe 0,11, Al 0,10; n = 44. Среднее содержание Si по выборке (n = 122) составляет 99,65 мас. %. Суммарное количество микропримесей (Al + Ti + Fe) 0,36 мас. %. Марки: Кр2, Кр1, Кр00 (ГОСТ 2169).

Результаты исследований свидетельствуют о принципиальной возможности получения силумина, а попутно и кремния из МГС с применением плазменного нагрева. Переход алюминиевой промышленности России на переработку МГС позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости и в разы уменьшить транспортные издержки.

Другие области применения МГС [3, 4]. На основе МГС создаются керамика и фарфор, вы-

Таблица 2. Химический состав исходных продуктов, используемых в опытах по электротермии, мас. %

Опыт	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Ky, Sill	Кварц (Qtz)
<i>Кианитовый концентрат (техногенные пески Пластовского района Челябинской обл.)</i>												
№ 1	40,06	0,55	57,07	0,61	0,10	0,01	–	0,40	0,06	98,86	90,7	6,4
<i>Кианитовый концентрат (Карабашское месторождение Челябинской обл.)</i>												
№ 2	36,78	0,35	62,64	0,00	0,10	0,00	0,03	0,00	0,06	99,96	99,6	0,1
<i>Кианитсодержащий кварцит (Карабашское месторождение)</i>												
№ 3	78,24	0,56	18,50	1,69	0,03	0,10	0,05	0,30	0,28	99,75	29,4	67,3
<i>Силлиманитовый концентрат (Кяхтинское месторождение, Республика Бурятия)</i>												
№ 4	48,33	2,00	46,34	1,03	–	0,67	0,18	0,02	0,09	98,66	73,7	21,0
<i>Силлиманитсодержащий кварцит (Кяхтинское месторождение)</i>												
№ 5	75,04	1,11	18,80	1,49	<0,03	<0,01	0,26	<0,03	0,13	96,9	29,9	64,0

сокоглиноземистые изоляторы в запальных свечах авиамоторов, свечи зажигания автомобилей, герметизированные конструкции, низко- и высоковольтные конденсаторы, пирометрические трубки для термопар, тигли, кислотоупорная химическая посуда, электронагревательные приборы, глазури, эмали, нескользкий кафель для пола и др. Обожженный и плавный кианит совместно с бадделейтом используется для замены порошков электрокорунда в технологии изготовления оболочковых форм для точного литья ответственных деталей газотурбинных двигателей (лопатки, турбины, кронштейны и др.). Эти материалы применяются при литье деталей с направленным вращательным моментом для авиационной промышленности.

Возможной областью применения МГС может стать производство керамических мелющих тел. В России их готовят из уралита и ультрафарфора следующего состава, %: уралит — Al_2O_3 62–63, огнеупорная глина 30, доломит 7–8, ультрафарфор — Al_2O_3 65, глина 26, $BaCO_3$ 4, тальк 3, $CaCO_3$ 2. Температура обжига 1380–1450 °С. Мелющие тела могут быть получены из МГС (Al_2O_3 max 62 %), при этом твердость и химическая инертность мелющих тел будут выше.

В настоящее время за рубежом широко применяют оксинитридные соединения на основе системы металл – кремний – алюминий – кислород – азот (сиалоны). В таких странах, как Япония, Франция, Швеция, из оксинитридов изготавливают изложницы, фильеры, чехлы для термопар, а также футеровку ковшей, печей и т. д. Эти изделия характеризуются высокой огнеупорностью (от 1900 до 2500 °С), стойкостью к термоудару, низким ТКЛР и высокой механической прочностью. Кроме того, они обладают химической стойкостью к восстановительной атмосфере и предотвращают взаимодействие металлов с кислородсодержащими соединениями. Многие из этих свойств позволяют использовать нитрокерамику в качестве конструктивных материалов (керамические дизельные двигатели, турбины, роторы, вентили, поршни, подшипники скольжения и другие детали, работающие под большой тепловой нагрузкой). С точки зрения прогнозирования крупнотоннажного производства оксинитридных керамических материалов (как огнеупоров) как источники природного сырья с учетом повышенных требований к чистоте и составам могут использоваться МГС (за рубежом для этих целей привлекают высококачественный каолин и рисовую шелуху, состоящую на 99 % из ультрадисперсного кремнезема).

Кроме того, андалузит считается перспективным материалом для создания лазеров; силлиманит применяется при крекинге нефтепродуктов. Спутанно-волокнистая разновидность силлиманита — фибролит, встречающийся в рубиновых коях Могок (Бирма), в галечниках

Шри-Ланки, а также в метаморфических породах штата Айдахо, США, и в Кении, используется как ювелирный материал. Кианит ювелирного качества встречается вместе с сапфиром в Индии (Кашмир, Пенджаб), Бирме, Швейцарии, США, Танзании, Австралии.

Области применения муллита. При повышении температуры МГС переходят в муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) с выделением SiO_2 . Назван в честь острова Мулл в Шотландии, где впервые был найден и описан. Экспериментально получен в 1924 г., затем подвергся интенсивному изучению. Как огнеупорный материал синтезирован в 1925 г. на основе индийского кианита. Теоретический состав муллита, %: Al_2O_3 71,79, SiO_2 28,21. По своим свойствам во многом напоминает силлиманит. Хотя он часто встречается в высокотемпературных роговиках (Шотландия, Ирландия), промышленных скоплениях не дает. Муллит обладает низким ТКЛР, устойчив к температурному воздействию и коррозии, характеризуется умеренной теплопроводностью. Изделия муллитовой группы отличаются высокой механической прочностью. Крупными производителями муллита являются США, Япония, Западная Европа.

Из высококачественного муллита создают тонкостенные, механически прочные оболочки, которые не коробятся, не ломаются и не деформируются под действием высокотемпературной литейной нагрузки, что, в свою очередь, позволяет отливать различные изделия (например, механизмы огнестрельного оружия, реактивные турбинные двигатели и т. д.) с хорошо выдержанными параметрами. В качестве добавки применяют в пороховых смесях, замазках, пластических цементах и защитных обшивках. Кроме того, муллит используют в сталелитейном производстве при получении изделий с высококачественной поверхностью, не нуждающейся в последующей обработке на станках, при изготовлении электро- и теплоизоляторов, деталей электронных и оптических приборов, стержней свечей зажигания, фарфоровой продукции, в том числе лабораторных керамических капсул, муфельных печей, тиглей, блоков форсунок.

На основе нитевидных кристаллов муллита создают различного рода конструкционные материалы. Он компонуется с фарфором, керамикой, металлами, стеклом, пластиком, эпоксидными смолами и др. Это приводит к удлинению срока службы изделий, увеличению механической прочности, термической и химической стойкости. Нитридные огнеупоры (Si_3N_4 , AlN , BN), армированные муллитом, отличаются повышенным сопротивлением термоудару. Фторопласт в смеси с его кристаллами является самосмазывающимся антифрикционным материалом. Добавляется он в жаропрочные бетоны и цементы.

РЕСУРСЫ МГС И ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРАТОВ ЗА РУБЕЖОМ

Первым из МГС начали использовать кианит для изготовления запальных свечей авиаторов (1914 г.). В 1945 г. в мире произведено 30–40 тыс. т концентратов МГС в настоящее время объем производства составляет 700–750 тыс. т в год. Разведанные запасы руд, содержащих МГС, в западных странах составляют 450 млн т. Страны — производители концентратов: ЮАР (преимущественно андалузит), США (кианит, силлиманит), Индия (силлиманит, кианит), Франция (андалузит), Бразилия (кианит), Швеция (кианит), Испания (андалузит), Украина (силлиманит, кианит), Австралия (силлиманит, кианит), Италия (кианит). Имеются данные о том, что МГС производят Китай, Северная (кианит) и Южная Корея (силлиманит), Зимбабве (кианит), Канада и Аргентина.

Примерное число фирм, занимающихся производством концентратов МГС: Ку 15, Анд 7, Силл 4. Мощность обогатительных фабрик, тыс. т концентрата в год: 0,2–5 32 %, 5–10 6 %, 10–20 32 %, 20–50 12 %, 50–100 12 %, >100 6 %. В Южной Африке концентраты получают 6–7 фирм. Объем производства составляет 220–230 тыс. т в год: Анд 180–190, Силл 30–40. Характеристика коммерческой продукции, мас. %: Al_2O_3 53–59, TiO_2 1,2–1,4; Fe_2O_3 0,5–1,2. В США МГС считают стратегическим сырьем. Публикации об объемах их добычи и производства концентратов практически отсутствуют. США получают преимущественно кианит. В 1925 г. работали 4 рудника, сейчас 5–6 фирм (Al_2O_3 58–59 %), среди них наиболее крупной является «Kyanite Mining Corporation» (функционируют 4 обогатительных фабрики). Производят также андалузит и силлиманит (совместно с пиррофиллитом).

Крупным производителем концентратов минералов группы силлиманита является Индия (силлиманит и кианит). Добычу ведут 3–4 фирмы. Продукция идет в основном на экспорт. Во Франции с 1969 г. разрабатывается месторождение андалузита Кок-дю-Нор (Al_2O_3 53–59 %), объем добычи 50–70 тыс. т. Швеция с 1941 по 1950 г. производила по 7–10 тыс. т андалузита в год, сейчас получает кианит (Al_2O_3 59,8 %, SiO_2 35,8 %). Работают 2 компании (25 и 40 тыс. т соответственно). Такие страны, как Япония, Англия, ФРГ, Голландия и др., своего сырья не имеют и импортируют его в основном из ЮАР и Индии.

Примерно 75 % добываемых за рубежом МГС находят применение в огнеупорной промышленности, 15 % — в стекольной, остальные 10 % — в керамической. Месторождения разрабатываются открытым способом. Добыча ведется при среднем содержании полезного минерала в рудах 10–15 % и запасах сырья в 1 млн т. Методы обогащения включают дробление, гравитацию,

флотацию, магнитную и электрическую сепарацию. Коммерческий продукт содержит 56–59 % Al_2O_3 , 38–40 % SiO_2 и менее 3 % примесей.

Украина — единственная страна в ближнем зарубежье, в которой производят кианит-силлиманитовый концентрат (Верхнеднепровский ГОК). На Запорожском алюминиевом заводе из него получают силумин, Славянский арматурно-изоляционный завод использует его в качестве добавки при изготовлении высоковольтного фарфора. В России концентраты МГС не производятся, хотя разведанные запасы руд, содержащих МГС, превышают 4 млрд т, а потребности в концентратах только по огнеупорной отрасли составляют 400–450 тыс. т в год. Для нашей страны этот вид сырья имеет стратегическое значение, поскольку на его базе можно создать крупномасштабное производство силумина и алюминия и таким путем избавиться от внешней сырьевой зависимости [1, 2, 5–7].

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИАНИТ-СИЛЛИМАНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ БЫВШЕГО СССР

В отечественной практике опробовались кианиты Кейвской группы месторождений на ряде огнеупорных заводов. Кианитовый концентрат поступал в виде зернистого (2–16 мм) и флотационного (< 0,074 мм) материала. Активно огнеупорные исследования велись в 30–40-х годах прошлого столетия на кианитовых концентратах Урала. Заключение по результатам испытаний были однотипными: кианитовые концентраты пригодны для производства высокоглиноземистых огнеупоров. В отчете А. И. Игумнова «Уральские месторождения дистена» (1932 г.) указано, что полученные из кианитового полуконцентрата (Al_2O_3 45–50 %) изделия были испытаны на металлургических заводах и при проверке на шлакоразъедаемость не обнаружили изменений.

В 1935 г. Магнитогорский металлургический комбинат и УралВИОК изготовили опытную партию огнеупорных стаканов для разлива стали в мартеновском цехе. В качестве исходного сырья использовали кианитовый концентрат Борисовского месторождения (Al_2O_3 49,4 %), связкой служила часовая глина (Al_2O_3 34,0 %). По сравнению с шамотными стаканами эти изделия имели повышенную температуру начала деформации (до 1400 °С), меньшую трещиноватость, умеренную пористость, увеличенную сопротивляемость к химическому и механическому воздействию. В приложении к отчету «Изготовление пробных партий стаканов с введением масс кианитов» (тема № 12/123, 1935 г.) имеется акт осмотра опытных стаканов после испытаний в корытах и в 160-т ковшах. Качество стаканов оказалось значительно лучше шамотных.

Ленинградский фарфоровый завод им. М. В. Ломоносова изготавливал из уральских кианитов Пластовского района автосвечи, пирометрические трубки, электронагревательные приборы, а УралВИОК — лабораторные тигли для Уральского теплотехнического института.

Подольский завод огнеупорных изделий производил легковесные изделия марки МКРЛ-0,8 из концентрата КДСП по ТУ 48-4-307-74 Самотканского (Малышевского) месторождения (Украина, концентрат Верхнеднепровского ГОКа). Снегиревское производство Внуковского завода огнеупорных изделий использовало небольшое количество кианит-силлиманитового концентрата в качестве противоусадочного материала при производстве корундовых огнеупоров. Имеется опыт работ Семилукского огнеупорного завода на украинских кианит-силлиманитовых концентратах и кианитовых концентратах Кореи.

В 90-х годах прошлого столетия в ВостИО проводили опыты на кианитовых концентратах из техногенных песков Андрее-Юльевского прииска [8]. Применена следующая технологическая схема: предварительный обжиг концентрата при 1500 °С в течение 3 ч; измельчение до фракции мельче 3 мм; рассев на фракции 3–1, 1–0,1 и мельче 0,1 мм; приготовление шихты, включающее дозирование материала различной дисперсности и смешение его с раствором ЛСТ; прессование образцов на гидравлическом прессе под давлением 80 МПа; сушка сырца при 115 °С в течение 4 ч; обжиг изделий в промышленной туннельной печи при 1560 °С и выдержке 8 ч. После обжига изделий определяли огнеупорность, температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, открытую пористость, предел прочности при сжатии, содержание Al_2O_3 и SiO_2 . На основании полученных данных сделано следующее заключение: «Кианитовые концентраты являются перспективным минеральным сырьем для производства качественных муллитокремнеземистых огнеупорных материалов и изделий». Свойства этих огнеупоров превышают нормативы ГОСТ 24704–81 на муллитокремнеземистые изделия марок МКРС-45 и МКРУ-45 по содержанию Al_2O_3 , пористости, прочности, огнеупорности и температуре деформации под нагрузкой. По этим показателям они приближаются к серийным изделиям марки МЛС-62 с Al_2O_3 не менее 62 мас. %. Гранулометрический состав кианитовых концентратов из техногенных песков Пластовского района Челябинской обл., мас. %: фракции крупнее 7 мм 2, 7–5 мм 6, 5–3 мм 16, 3–2 мм 17, 2–1 мм 28, 1–0,5 мм 12, 0,5–0,25 мм 11, мельче 0,25 мм 8. Свойства кианитовых концентратов приведены в табл. 3. Характеристика изделий из обожженного кианитового концентрата указана ниже:

Таблица 3. Физико-химические свойства кианитового концентрата после обжига при различных температурах, °С

Свойства	1200	1300	1400	1500	1600
Тепловое расширение, %	2,79	5,67	16,30	9,60	6,10
Плотность, г/см ³ :					
пикнометрическая	3,55	3,24	2,80	2,95	2,98
кажущаяся	1,98	1,72	1,47	1,70	1,72

Содержание, мас. %:

Al_2O_3	54,3
SiO_2	43,5
Огнеупорность, °С.....	1800
Открытая пористость, %.....	14,2
Предел прочности при сжатии, МПа.....	210
Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С:	
н. р.	1560
4 % сжатия.....	1610
40 % сжатия.....	1650

Кианитовый концентрат из техногенных песков Пластовского района исследовали также на Нижнетагильском металлургическом комбинате. Заключение: «Кианитовый концентрат (огнеупорность 1750 °С) не требует дополнительной обработки (фракции <2 мм), может быть использован как составляющая часть в различных алюмосиликатных массах и бетонах непосредственно на металлургических производствах. Например, для желобных масс, сталеразливочных и промезучочных ковшей. Концентрат можно использовать для получения плавящихся материалов муллитового и муллитокорундового составов».

В России месторождения МГС не разрабатываются, хотя разведанные запасы содержащих их руд измеряются миллиардами тонн (табл. 4). Они сконцентрированы на Кольском полуострове (Кейвская группа), в Карелии (Хизовара), на Урале (Абрамовское, Карабашское, Борисовское, Михайловское и др.), в Сибири (Читинская обл. — Тымбинское, Республика Бурятия — Кяхтинское, Иркутская обл. — Китойское, рудопроявле-

Таблица 4. Разведанные запасы и прогнозные ресурсы МГС и содержащих их руд, тыс. т

Месторасположение	Руда	Al_2SiO_5
<i>Запасы</i>		
Кольский полуостров	3400000	1186879
Карелия	116820	25000
Урал	66684	11710
Сибирь	511750	13109
Итого разведанных запасов	4095254	1236698
<i>Ресурсы</i>		
Кольский полуостров	11000000	3840000
Урал	109890	30000
Сибирь	8138400	2588517
Итого прогнозных ресурсов	19248290	6458517

Таблица 5. Химический состав МГС российских месторождений и их концентратов, мас. %

Состав	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>МГС (n = 186)</i>									
Среднестатистический	37,01	–	62,72	0,29	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00
<i>Концентраты МГС</i>									
Выборочный химический	40,06	0,55	57,07	0,61	0,10	0,01	0,06	0,40	0,06
	39,01	0,25	59,47	0,10	0,00	0,03	0,03	0,22	0,10
	37,47	0,67	60,45	0,37	0,10	0,00	0,03	0,09	0,05
	36,78	0,35	62,64	0,00	0,10	0,00	0,03	0,00	0,06
	37,21	0,23	60,20	0,26	0,10	0,09	0,54	0,00	0,53
	37,57	0,66	60,40	0,49	0,10	0,05	0,06	0,00	0,30

ния Витимо-Патомского нагорья, Красноярский край — Базыбайское, Заангарье Енисейского края, Республика Тыва — Тарлашкинхемское, Мугурское, Моренское, Улорское и др.). МГС перед всеми остальными видами глиноземистого сырья имеют следующие преимущества: практически все месторождения МГС можно разрабатывать открытым способом; состав руд, как правило, простой и в ряде случаев пригодный для создания безотходного производства концентратов. Технология обогащения МГС включает гравитацию, флотацию, электромагнитную и электрическую сепарацию; количество глинозема в концентратах достигает 60–62 мас. % (табл. 5). Месторождения МГС равномерно распределены на территории России.

КИНЕТИКА МУЛЛИТИЗАЦИИ КИАНИТА

Основным недостатком практически всех ранних лабораторных и опытно-промышленных испытаний кианита является то, что они проводились без учета кинетики его муллитизации. Иными словами, не принимался во внимание фактор времени и не использовались в полной мере другие возможности снижения температуры обжига, которая в большинстве случаев превышала 1500 °С. Обжиговые печи многих огнеупорных производств России не подходят для работы при такой температуре. Они выдерживают температуру порядка 1200–1250 °С, поэтому на данном этапе не готовы потреблять рассматриваемый вид сырья.

Институт геологии и минералогии и Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН провели опыты по кинетике муллитизации карабашского и пластовского кианитов [9, 10]. Термообработке подвергали образцы исходных проб — Исх. Ку и образцы тех же проб, но предва-

рительно механически активированных — Мех. Акт. Ку (табл. 6). Механическую активацию осуществляли в планетарной мельнице АГО-2 (ускорение 40g) со стальными барабанами и шарами из стали диаметром 8 мм, а также в проточной центробежной мельнице непрерывного действия [11]. Эксперименты проводили на воздухе на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оборудованном высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 2000, при 1000, 1100, 1150, 1200 и 1300 °С и длительности от 3 до 27 ч. Предварительно измельченный в агатовой ступке образец исходного кианита наносили тонким слоем непосредственно на платиновый нагреватель и нагревали до заданной температуры со скоростью 50 °С/мин. Аналогичным образом выполняли опыты с механически активированным кианитом.

Для количественной оценки фаз, образующихся при прокаливании, использовали интегральные интенсивности сильных неперекрывающихся (или слабо перекрывающихся) рефлексов кианита и муллита, определенные в программе PROFIT. Их содержания оценивали по соотношению интенсивностей дифракционных пиков на данном профиле и интенсивностей соответствующих пиков на профиле образца, содержащего максимальное количество той или другой фазы. Для оценки степени превращения α кианита в муллит + SiO₂ использовали уравнение мономолекулярного распада $\alpha = 1 - \exp(-k_0t)$, где α = N_t/N₀; N₀ — исходное содержание реагента; N_t — количество образующегося продукта через промежуток времени t; k₀ — константа, равная доле молекул, распадающихся в единицу времени. Или $\ln(1 - \alpha) = -k_0t$.

На основании экспериментальных данных выведены уравнения, отражающие зависимость

Таблица 6. Результаты рентгеноспектрального электронно-зондового анализа уральских кианитов, используемых в опытах по кинетике муллитизации, мас. %

Опыт	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Ky, %	Qtz, %
<i>Карабашский кианитовый концентрат</i>												
№ 1	36,78	0,35	62,64	0,00	0,10	0,00	0,03	0,00	0,06	99,96	99,6	0,1
<i>Пластовский кианитовый концентрат</i>												
№ 2	36,85	0,00	62,51	0,41	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	99,79	99,4	0,2

степени превращения α кианита в муллит + SiO₂ от времени t при постоянной температуре T для исходного кианита (Исх. Ку) и механически активированного (Мех. Акт. Ку) (рис. 1).

Исх. Ку:

1. $T = 1100$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -3,99 \cdot 10^{-6}t - 0,05$, $n = 24$, $r = -0,99$.
2. $T = 1150$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -1,97 \cdot 10^{-5}t - 0,26$, $n = 24$, $r = -0,99$.

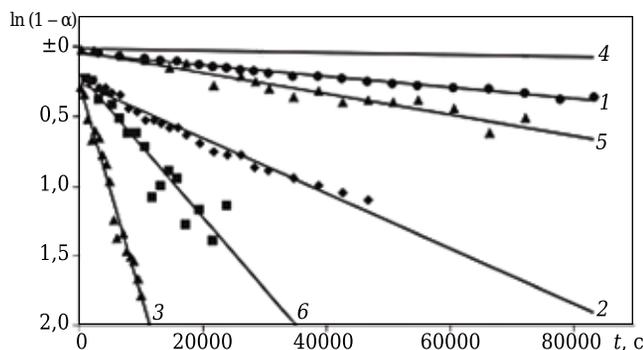


Рис. 1. Кинетика муллитизации исходного (1, 2, 3) и механически активированного (2, 4, 6) кианита. T , °C: 1 — 1100; 2 — 1150; 3 — 1200; 4 — 1000; 5 — 1050; 6 — 1100

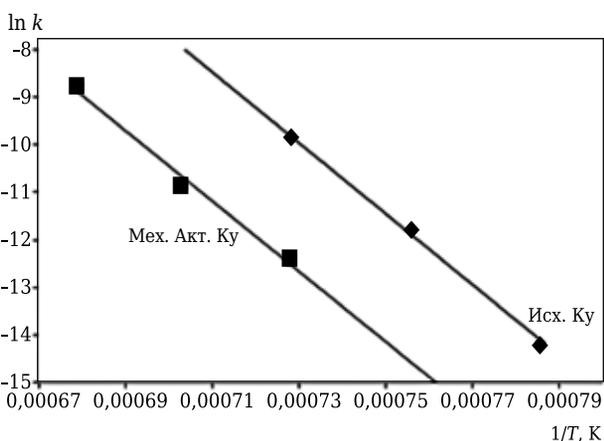


Рис. 2. График уравнения Аррениуса: \blacklozenge — исходный кианит; \blacksquare — механически активированный кианит

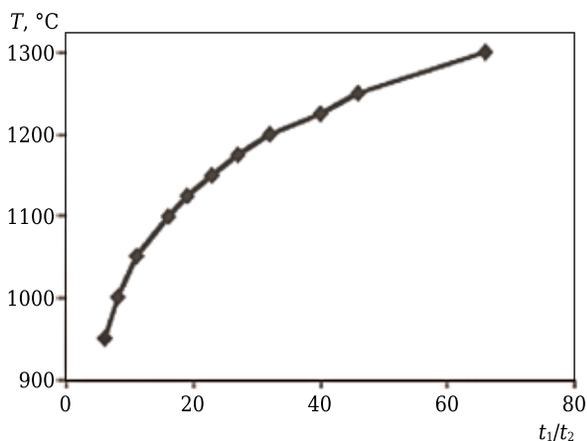


Рис. 3. Соотношение длительности муллитизации исходного (t_1) и механически активированного кианита (t_2)

3. $T = 1200$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -1,52 \cdot 10^{-4}t - 0,26$, $n = 17$, $r = -0,99$.

Мех. Акт. Ку:

4. $T = 1000$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -7,01 \cdot 10^{-7}t - 0,014$, $n = 3$, $r = -0,99$.
5. $T = 1050$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -7,53 \cdot 10^{-6}t - 0,031$, $n = 19$, $r = -0,97$.
6. $T = 1100$ °C: $\ln(1 - \alpha) = -5,15 \cdot 10^{-5}t - 0,192$, $n = 17$, $r = -0,95$,

где n — число наблюдений; r — коэффициент корреляции между $\ln(1 - \alpha)$ и t .

С использованием тех же данных для T 1100, 1150 и 1200 °C определены скорость реакции кианит = муллит + SiO₂ и энергии активации процесса муллитизации кианита (рис. 2). Уравнения Аррениуса:

Исх. Ку: $\ln k = 41,512 - 74215 / T$ (K),
 $k = 1,07 \cdot 10^{18} \exp(-147382/RT)$.

Мех. Акт. Ку: $\ln k = 44,582 - 74723 / T$ (K),
 $k = 2,3 \cdot 10^{19} \exp(-148391/RT)$.

Значения энергий активации кинетики муллитизации исходного и механически активированного кианита составляют 147–148 ккал/моль, т. е. их величины практически совпадают, различия относятся в основном к частотным факторам k_0 . Уравнения, отражающие зависимость степени превращения α кианита в муллит + SiO₂ от времени t и температуры T , представлены ниже:

Исх. Ку: $-\ln(1 - \alpha) = \exp(0,0364T - 52,547)t$,
 $t = -\ln(1 - \alpha) / \exp(0,0364T - 52,547)$.

Мех. Акт. Ку: $-\ln(1 - \alpha) = \exp(0,0434T - 57,471)t$,
 $t = -\ln(1 - \alpha) / \exp(0,0434T - 57,471)$.

По ним рассчитаны длительности 95 %-ной муллитизации исходного и механически активированного кианита для разных температур:

- $T = 1300$ °C: Исх. Ку = 9,3, Мех. Акт. Ку = 0,14,
- $T = 1250$ °C: Исх. Ку = 57,4, Мех. Акт. Ку = 1,25,
- $T = 1200$ °C: Исх. Ку = 354, Мех. Акт. Ку = 11,
- $T = 1150$ °C: Исх. Ку = 2190, Мех. Акт. Ку = 96,
- $T = 1100$ °C: Исх. Ку = 13494, Мех. Акт. Ку = 841,
- $T = 1050$ °C: Исх. Ку = 83354, Мех. Акт. Ку = 7361,
- $T = 1000$ °C: Исх. Ку = 514730, Мех. Акт. Ку = 64508.

Длительность 95 %-ной муллитизации исходного и механически активированного кианита в зависимости от температуры различается в 6–70 раз (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождения минералов группы силлиманита равномерно распределены на территории России, некоторые из них разведаны: Кейвская группа (Кольский полуостров), Хизовара (Карелия), Абрамовское (Урал), Китойское (Иркутская обл.), Кяхтинское (Бурятия), Тымбинское (Читинская обл.) и др. На базе ресурсов МГС мож-

но создать ряд крупных промышленных производств концентратов, закрыть потребности в данном виде сырья огнеупорной, алюминиевой и других отраслей народного хозяйства и полностью отказаться от его импорта.

Технология обогащения руд, содержащих МГС, разработана, получаемые концентраты высокого качества, и они пригодны для производства огнеупоров, силумина, алюминия, кремния, керамики и другой высокотехнологичной продукции. Механическая активация кианитовых концентратов позволяет снизить температуру их предварительного обжига на 200–250 °С и уменьшить время муллитизации в зависимости от температуры в 6–70 раз [9]. Это сокращает энергетические затраты и делает данный вид сырья более доступным для многих других производств. На технологию получен патент [10].

С точки зрения освоения и последующей эксплуатации на данном этапе наиболее выгодное положение занимают месторождения и рудопроявления Урала [8, 12, 13]. Они находятся в регионе с развитой инфраструктурой, вблизи от

железных дорог и недалеко от потенциальных потребителей концентратов (Магнитогорский, Челябинский, Нижнетагильский металлургические комбинаты, Богдановичский, Сухоложский, Первоуральский огнеупорные, Богословский и Уральский алюминиевые заводы). Состав руд в них предельно простой, и на их базе можно создать безотходное производство концентратов (кианит на огнеупоры, керамику, силумин, алюминий; кварц на динас, стекло и др.). Среднее содержание кианита в рудах составляет 27–30 % (для сравнения: во Франции и в ЮАР добыча андалузита ведется из руд более сложного минерального состава при его концентрации 13–18 %).

Вовлечение отечественного вида сырья — МГС в производство высокоглиноземистых огнеупоров с учетом новых технологий его переработки позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости, в разы уменьшить транспортные издержки и существенно сократить энергетические затраты. Именно в этом и состоит суть предложений по импортозамещению, приведенных в настоящей статье.

Библиографический список

1. **Лепезин, Г. Г.** Области применения минералов группы силлиманита / *Г. Г. Лепезин, В. А. Горюнов // Геология и геофизика.* — 1988. — № 5. — С. 80–88.
2. **Лепезин, Г. Г.** Перспективы организации промышленного производства кианитовых концентратов на Урале / *Г. Г. Лепезин, В. А. Перепелицын, В. И. Покусаев // Огнеупоры и техническая керамика.* — 1996. — № 8. — С. 17–19.
3. **Лепезин, Г. Г.** Месторождения и рудопроявления минералов группы силлиманита России и перспективы создания на их базе промышленного производства концентратов / *Г. Г. Лепезин // Огнеупоры и техническая керамика* — 1997. — № 8. — С. 27–32.
4. **Лепезин, Г. Г.** Месторождения и рудопроявления кианита Среднего и Южного Урала / *Г. Г. Лепезин, Э. В. Сокол, В. Ю. Жираковский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика.* — 1997. — № 2. — С. 29–33.
5. **Лепезин, Г. Г.** Кианит — материал XXI века / *Г. Г. Лепезин // Интервью газете «Челябинский рабочий» от 6 сентября 1997 г.*
6. **Лепезин, Г. Г.** Есть ли будущее у российского алюминия / *Г. Г. Лепезин // ЭКО.* — 2003. — № 5. — С. 144–158.
7. **Лепезин, Г. Г.** Стратегия развития сырьевой базы алюминиевой промышленности России / *Г. Г. Лепезин // Химия в интересах устойчивого развития.* — 2004. — № 12. — С. 501–516.
8. **Лепезин, Г. Г.** Состояние сырьевой базы алюминиевой промышленности России и стратегия ее развития

/ *Г. Г. Лепезин // Маркшейдерия и недропользование.* — 2005. — № 2. — С. 19–24.

9. **Лепезин, Г. Г.** Влияние механической активации на кинетику муллитизации кианита / *Г. Г. Лепезин, Е. Г. Аввакумов, Ю. В. Сереткин, О. Б. Винокурова // Химия в интересах устойчивого развития.* — 2012. — № 3. — С. 339–349.

10. **Лепезин, Г. Г.** Плазмохимический способ получения силумина из минералов группы силлиманита / *Г. Г. Лепезин, А. С. Аньшаков, В. А. Фалеев [и др.] // Доклады РАН.* — 2014. — Т. 456, № 2. — С. 676–679.

11. **Лепезин, Г. Г.** Получение силумина путем плазменно-дуговой переработки механически активированных минералов группы силлиманита / *Г. Г. Лепезин, А. С. Аньшаков, В. А. Фалеев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития.* — 2014. — Т. 22, № 2. — С. 133–144.

12. **Пат. 2011116889/03(025040) Российская Федерация.** Способ получения муллита / *Е. Г. Аввакумов, Г. Г. Лепезин, Ю. В. Сереткин, О. Б. Винокурова ; опубл. 27.04.11.*

13. **Пат. 55644 РФ на полезную модель.** Центробежная мельница непрерывного типа / *Е. Г. Аввакумов ; опубл. 27.08.06, Бюл. № 24. ■*

Получено 29.11.15
© Г. Г. Лепезин, 2016 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов (✉), к. т. н. С. В. Белов, Т. Н. Черемисина

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

УДК 622.411.5:622.06

ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ И РЕШЕНИЯ ПО ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЮ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ В КАРЬЕРАХ

Определены образования пыли в карьерах огнеупорного производства, ее опасность для здоровья обслуживающего персонала. Представлены свойства пыли в зависимости от размера ее частиц. Рассмотрены известные методы улавливания вредной пыли и их недостатки. Предложено новое транспортное средство высокой проходимости с использованием воздушной подушки для подборки и транспортировки пылеобразующих сыпучих материалов в условиях непроходимости по суше.

Ключевые слова: карьеры огнеупорного производства, опасные и вредные технологические процессы, пыль сырьевых материалов, пылеулавливание, транспортное средство высокой проходимости (ТСВП), охрана труда.

К самым вредным производствам и профессиям по показателям вредности и с тяжелыми условиями труда относятся горные работы. Современный уровень открытых горных работ характеризуется большой мощностью используемого оборудования и высокой интенсивностью технологических процессов на глубине до 300–600 м. Основными наиболее опасными и вредными технологическими процессами на карьере являются буровзрывные работы, экскавация горной массы, транспортировка горной массы, складирование, отвалообразование. В условиях таких работ на безопасность работающих в карьере влияет такой опасный и вредный фактор, как интенсивное пылеобразование. Источники пыли были, есть и будут.

Пыль, образующаяся на предприятиях строительной индустрии, весьма разнообразна по свойствам, химическому и дисперсному составу [1]. Неорганической является пыль сырьевых материалов горных пород и строительных материалов. Все горные породы (и пыль горных пород) делятся по способу образования на три большие группы: изверженные, осадочные и метаморфические. Изверженные породы (гранит, диорит и им подобные) широко используют в производстве щебня, необходимого для получения высокопрочных бетонов. Для пыли изверженных пород характерен средний диаметр частиц 20–30 мкм, удельная поверхность частиц 2500–4500 см²/см³.

Пыль осадочных пород — это пыль песка, каолина, глины, доломита, известняка. Осадочные породы наиболее широко применяют в производстве строительных материалов. Например, песок является сырьевым материалом силикатного и глиняного кирпича, стеклянного и минерального волокна, а также входит в состав керамических изделий [2, 3]. Метаморфические породы — гнейс, кварцит, талькомагнезит — используют в производстве огнеупорных материалов. Следует отметить силикозоопасность пыли метаморфических пород, так как наличие свободного SiO₂ в кварцевой пыли достигает 70–85 %.

Разработка асбеста ведется преимущественно открытым карьерным способом с дальнейшим обогащением руды на фабриках. Месторождения асбеста разбросаны по всему миру, крупнейшее из которых находится в России, на Урале. Асбестовая пыль выделяется на разных этапах производства асбеста и асбестоцементных изделий [<http://biofile.ru/bio/36816.html>]. Пыль асбеста квалифицирована как канцерогенное вещество. Безопасного количества асбестовой пыли не существует. Любая доза способна стать причиной заболевания. В первую очередь асбест причиняет вред тем, кто с ним регулярно работает при добыче, строительстве, производстве и т. д. Опасно даже одно волокно асбеста, попавшее в легкие человека [http://www.b-g.by/ru/6_2011/society/7667/]. Наибольшим фиброгенным действием обладают пылевые частицы, содержащие свободный SiO₂. Весьма опасна для здоровья работающих пыль кварца, кристобалита и тридимита, образующаяся при производстве стекла и диносовых изделий, содержащая выше 90 % свободного SiO₂.

При производстве массовых взрывов выделяется огромное количество пыли и газа в окружа-



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

ющую среду. Масса заряда на взрыв в карьерах достигает 300–1000 т, а масса взорванной горной породы 5 млн т. По данным гранулометрического состава раздробленных взрывом горных пород разной крепости установлено, что в расчете на 1 кг взрывчатых веществ при проведении массовых взрывов в пылегазовое облако поступает от 80 до 320 г пылевой фракции до 20 мкм [4]. Было установлено [5], что удельное количество пыли на единицу объема горной массы зависит от крепости пород, возрастает с увеличением глубины выработки и изменяется в диапазоне 30–160 г/м³.

Известно, что степень вредного воздействия пыли на оборудование и персонал карьера определяется ее физико-химическими свойствами и концентрацией в воздухе. В свою очередь, свойства пылевых частиц в основном зависят от их минерального и химического составов и крупности. В зависимости от крупности частиц различают крупную пыль (100–500 мкм), которая легко выпадает из потоков газа; мелкую пыль (10–100 мкм), которая оседает в спокойной среде; тонкую пыль — туманы (0,1–10 мкм), которая трудно оседает даже в спокойной газовой среде; весьма тонкую пыль — дымки (<0,1 мкм), находящуюся в броуновском движении и не оседающую в обычных условиях [6]. Более подробная характеристика изменения свойств пыли в зависимости от крупности частиц приведена в таблице [7].

Дисперсность витающей пыли в карьерах чрезвычайно высока. Так, в атмосфере Сибайского карьера при экскаваторных работах, на дорогах при движении автосамосвалов вся пыль имеет размеры до 5 мкм, в том числе 98 % частичек размерами 2 мкм и менее. В кабинах экскаваторов Высокогорского, Гороблагодатского и Лебединского железорудных, Гайского серно-обогащительного и Сорского молибденового карьеров число пылинок до 3 мкм составляет 75–80 %. Содержание частиц пыли размерами до 2 мкм в различных рабочих зонах Коркинских и Богословских карьеров составляет 71–73 %.

Дисперсный состав пыли можно представить в виде содержания по числу или по массе частиц различных фракций. Фракцией называют относительную долю частиц, размеры которых находятся в определенном интервале значений, при-

нятых в качестве нижнего и верхнего пределов. Большинство промышленной пыли подчиняется нормально-логарифмическому закону распределения частиц по размерам. В этом случае интегральная кривая распределения частиц по размерам может быть выражена аналитически [8]:

$$D(d_q) = \frac{100}{\lg \sigma_q \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\lg d_q} e^{-\frac{\lg^2(d_q/d_m)}{2\lg^2 \sigma_q}} d \lg d_q,$$

где $D(d_q)$ — относительное содержание частиц меньше данного размера d_q , %; $\lg \sigma_q$ — среднеквадратичное отклонение в функции данного распределения; $\lg(d_q/d_m)$ — логарифм отношения текущего размера d_q к медианному для данного распределения размеру d_m , который представляет собой такой размер, при котором число частиц крупнее d_m равно числу частиц мельче d_m .

Максимальный размер отдельных пылинок, попадающих в легкие человека, обычно не превышает 10 мкм; основное количество частиц имеет размер 5 мкм и менее. Наиболее опасными считаются частицы, размеры которых не превышают 2 мкм. Наличие их в атмосфере Ангресского разреза указывает на то, что витающая в разрезе пыль полидисперсна и содержит до 95 % частиц размерами не более 10 мкм.

Производственная пыль — одна из наиболее распространенных профессиональных вредностей, которая может вызывать пылевые заболевания, занимающие первое место в мире среди профессиональных заболеваний. Опасность легочных заболеваний возрастает с увеличением содержания в пылевой аэрозоли свободного SiO₂. При этом отмечено, что удельная доля SiO₂ в составе пыли на железорудных карьерах изменяется от 5,5 до 16,7 %, а на карьерах, добывающих руды цветных металлов, может достигать 60 %. Особую опасность представляют пылевые образования в атмосфере карьеров, добывающих радиоактивные руды. Вдыхание пыли, содержащей уран, радий, радиоактивный свинец, соединения тория, полоний и другие изотопы, а также пыли с адсорбирующимися на ней из воздуха короткоживущими продуктами распада радона, активность которых на 4–5 порядков превышает активность указанных выше веществ, приводит к внутреннему облучению и раку легких. Неко-

Свойства пыли в зависимости от размера частиц

Показатель	Размер частиц, мкм			
	>5	0,1–5	0,001–0,1	<0,001
Характеристика частиц	Грубодисперсные	Тонкодисперсные	Коллоидные	Молекулярные
Видимость при наблюдении	Видимы простым глазом	Видимы под микроскопом	Видимы под ультрамикроскопом	Невидимы
Способность к диффузии	Неспособны	Почти не способны	Способны с малой скоростью	Способны
Способность к коагуляции	Неспособны	Способны	Способны	Неспособны
Участие в броуновском движении	Не участвуют	Небольшое участие	Участвуют	Участвуют

торые виды пыли (например, угольная, торфяная, серная), взвешенные в воздухе, также представляют собой взрывоопасную смесь.

Проблема очистки воздуха в карьерах является весьма актуальной с точки зрения производительности работ по добыче породы, а также с точки зрения обеспечения санитарных норм, ограничивающих предельно допустимые концентрации вредных газов и аэрозоля.

Известен способ проветривания карьеров путем принудительного перемещения потоков воздуха по трубопроводам, проложенным по бортам карьера, или по подземным горным выработкам, проводимым с поверхности к бортам или по дну [9]. Недостатком этого способа является создание только восходящих потоков воздуха в ограниченных зонах проветривания карьера вблизи источников загрязнения, что не позволяет обеспечить вынос из карьера всех вредностей в полном объеме. Другой способ проветривания карьера включает нагнетание по выработкам воздуха от вентилятора, установление в устьях горизонтальных выработок диффузоров, с помощью которых изменяют направление струи в вертикальной и горизонтальной плоскостях [9]. Недостатком этого способа является невозможность подачи по подземным выработкам большого количества воздуха, которого недостаточно для получения на выходе из карьера необходимой скорости струи воздуха для выноса всего объема вредностей. Это значительно снижает эффективность проветривания карьера, так как при этом необходимо учитывать расположение струи воздуха относительно ветра на поверхности, чтобы исключить попадание выносимых вредностей обратно в карьер из-за незначительной скорости подаваемой струи воздуха. Для решения этой проблемы используют различные технологические средства, основными из которых являются воздуховоды и системы пылегазоочистки, очищающие воздух в локальных зонах карьера и в cabina работающей техники [10].

В масштабах всего карьера вентиляция воздуха обычно осуществляется естественным образом за счет вертикальных воздушных перемещений, а также за счет горизонтальных перемещений воздуха (ветра) на земной поверхности, инжектирующих загрязненный воздух из полости карьера. Однако при слабом ветре, особенно при возникновении атмосферных инверсий в районе расположения карьера, естественная вентиляция воздуха нарушается. Это приводит к сильной загазованности внутри карьера продуктами сжигания топлива работающей техники, а также к запыленности в результате проведения вскрышных работ.

Известен способ вентиляции воздуха в карьере при неблагоприятных метеорологических условиях, который заключается в использовании струи работающего авиационного двигателя,

установленного внутри карьера, для создания термодинамического вертикального воздушного потока. Однако практический опыт показал, что эффект вентиляции карьера (особенно в глубоких карьерах) при использовании этого способа очень низкий ввиду того, что, не достигая уровня земной поверхности, вертикальный поток теряет свою скорость и преобразуется в нисходящий. При этом происходят циркуляция загрязненного воздуха внутри карьера и дополнительное обогащение его вредными веществами, источником которых является сам двигатель.

Конвективные струи, обеспечивающие вертикальное перемещение воздушных масс, возникают вследствие создания вертикальных температурных градиентов, а значит, и градиентов плотности воздуха за счет его прогрева на дне карьера. Прогрев воздуха также может осуществляться тепловыми установками, выполненными в виде отдельных горелок, установленных на поворотной форме, либо в виде цилиндра, внутри которого смонтирована система горелок. Недостатком этого способа является большой расход топлива (~1 кг/с). Кроме этого, при сжигании топлива в факелах происходит его неполное сгорание, что приводит к образованию сажи, загрязняющей воздух.

Для повышения эффективности вентиляции карьеров и воздушного пространства в прилегающих к ним районах, а также для снижения энергозатрат при этих работах используют также электрический способ вентиляции, который заключается в создании вертикального воздушного потока с помощью генерирования отрицательных ионов. Генерируемые источником ионы под действием сил, создаваемых отрицательным полем Земли и положительным полем ионосферы, перемещаются вверх, увлекая за собой воздух.

Известен комплекс мер по уменьшению пылеобразования на карьерах, но полностью справиться с этой проблемой не удастся. Около 30 % угля теряется в виде пыли во время добычи и от 50 до 60 млн т материала ежегодно остается под землей. Исследователи из Университета Нельсона Манделы (Южная Африка) разработали новое топливо, которое произведено из комбинации водорослей и угольной пыли. Угольная пыль в качестве основного компонента является побочным продуктом процесса добычи угля. Это топливо, как утверждает, может положительно влиять на окружающую среду [<http://gisprofi.com/gd/documents/uchenye-proizveli-novoe-toplivo-iz-ugolnoj-pyli-i-vodoroslej.html>].

В настоящее время существует несколько методик расчета пылегазового загрязнения атмосферы при производстве массовых взрывов на карьерах — например, методика расчета вредных выбросов для комплекса оборудования открытых горных работ (на основе удельных показателей), разработанная ИГД им. А. А. Ско-

чинского [11]. Масса твердых частиц (пыли) m , т, выбрасываемых с пылегазовым облаком, определяется по зависимости

$$m = qKQ \cdot 10^{-3},$$

где q — удельное пылевыведение по методике ИГД им. М. М. Скочинского, $q = 0,11 \text{ кг/м}^3$; K — переводной поправочный коэффициент прочностного породного пылевыведения, $K = 1$; Q — количество одновременно взрываваемой горной массы, т.

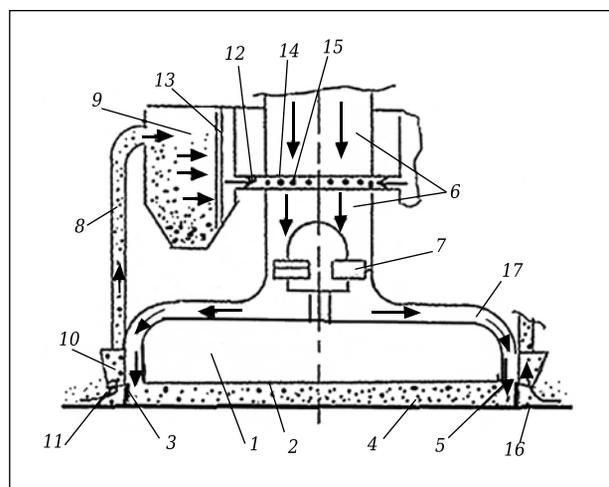
Пыль, образовавшаяся при разработке карьеров, используется в строительной отрасли для строительства дорог и в производстве таких изделий, как кирпич и керамическая плитка. Недавние исследования по потенциалу карьерной пыли на цементных смесях фокусировались на частичной замене песка.

В этой связи перед авторами встал вопрос, можно ли не только уменьшить работы по очистке воздуха в карьерах от пыли, но и собрать эту самую пыль как ценное добавочное сырье для промышленных предприятий. Для решения этой задачи авторы предложили транспортное средство высокой проходимости (ТСВП). В настоящее время известно большое количество судов высокой проходимости, которые решают в основном одну задачу — перемещение по труднодоступной местности, т. е. такие виды транспорта, которым дороги не нужны. Разработанное авторами ТСВП [12] относится к транспортной технике с использованием воздушной подушки для подборки и транспортировки пылеобразующих сыпучих материалов в условиях непроходимости по суше, например в карьерах после взрывных работ, экскавации, работ по перемещению горной массы и др.

Важнейшей задачей разработки является расширение области использования ТСВП для сбора пылеобразующего сыпучего материала с поверхности грунта, который является добавочным ценным сырьем для промышленных предприятий. Это позволяет экономить энергетические затраты на производство той же самой промышленной пыли, получая ее уже в готовом виде. ТСВП содержит корпус 1 (см. рисунок) с днищем 2 и гибкое ограждение 3 полости 4 воздушной подушки, выполненное по периметру днища 2. За пределами периметра гибкого ограждения 3 воздушной полости 4 днища 2 установлены сопла 5 (щелевые сопла) для подачи сжатого воздуха в полость 4 воздушной подушки. Всасывающий воздухозаборник 6 снабжен нагнетателем 7 воздуха. Перепускные трубопроводы 8 подсоединены к грузовому контейнеру 9. За пределами периметра ограждения (юбки) 3 воздушной полости 4 днище 2 снабжено закольцованным патрубком 10 с соплами 11 для засасывания сыпучего материала. При этом закольцованный патрубок 10 с помощью перепуск-

ных трубопроводов 8 сообщен последовательно сначала с грузовым контейнером 9 для сбора сыпучего материала, а затем с воздухозаборником 6. Для очистки воздуха от сыпучего материала грузовой контейнер 9 снабжен фильтром 13. К грузовому контейнеру 9 подведен перепускной трубопровод 12, который преобразован в закольцованный перфорированный трубопровод 14, встроенный в периметр воздухозаборника 6. Отверстия 15 перфорированного трубопровода 14 обращены в полость воздухозаборника 6.

С помощью нагнетателя воздуха 7 создают атмосферное давление, которое рассчитывают из условия массы перемещаемого транспортного средства. Высота подъема транспортного средства над почвой на оптимальную величину устанавливается автоматически. При большой высоте подъема давление воздуха будет уходить через увеличивающийся зазор между бортом юбки 3 и поверхностью 16 почвы, устранить который полностью невозможно, и тогда атмосферного давления в пространстве будет недостаточно для дальнейшего подъема транспортного средства, в результате чего оно опустится. Воздушная подушка между гибкой юбкой 3 и плоским днищем 2 создается потоком воздуха из кольцевых сопел 5. Под днищем 2 образуется слой сжатого воздуха, который приподнимает транспортное средство над поверхностью грунта 16. Изменения высоты подъема в процессе перемещения транспортного средства на воздушной подушке осуществляется за счет регулирования формы и геометрических размеров сопел 5. Потоками сжатого воздуха из сопел 5 происходят ворошение, выбивание и подъем пылевых частиц материала с неровных поверхностей грунта 16. При прокачке нагнетателем 7 в воздухозаборнике 6 создается вакуум. Поднятые пылевые частицы засасываются потоками воздуха соплами 11 в закольцованный патрубок 10 и направляются по перепускным трубопроводам 8 в бункер 9.



Транспортное средство высокой проходимости (ТСВП)

После очистки фильтром 13 от пылевых частиц воздух засасывается в воздухозаборник 6. В воздухозаборнике 6 очищенный воздух смешивается с атмосферным, откуда эта воздушная смесь нагнетателем 7 по воздуховоду 17 через сопла 5 подается в полость 4 воздушной подушки.

Для этого варианта использования новой разработки перепад давления $\Delta P_{\text{пер}}$, Па, для нагнетателя 7 определяется из следующей зависимости [1, 13–17]:

$$\Delta P_{\text{пер}} = \Delta P_{\text{наг}} + \Delta P_{\text{в}},$$

где $\Delta P_{\text{наг}}$ — потеря давления нагнетателя для создания воздушной подушки, Па; $\Delta P_{\text{в}}$ — потеря давления во всасывающей линии, Па. $\Delta P_{\text{наг}}$ можно определить по формуле [13, 14]

$$\Delta P_{\text{наг}} = 0,11(\Delta/\sqrt{S})^{0,25}l\rho v^2/\sqrt{S},$$

где Δ — шероховатость воздуховода, м; S — площадь поперечного сечения воздуховода, м²; l — длина воздуховода, м; ρ — плотность воздуха в воздуховоде, кг/м³; v — скорость движения воздуха по воздуховоду, м/с.

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2007. — 317 с.
2. **Давыдов, С. Я.** Новое энергосберегающее печное, транспортное и складское оборудование в производстве цемента : учеб. пособие / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2004. — 170 с.
3. **Давыдов, С. Я.** Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учеб. пособие / С. Я. Давыдов, В. А. Пьячев, И. Д. Кащеев [и др.]. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2006. — 352 с.
4. **Адушкин, В. В.** Основные факторы воздействия открытых горных работ на окружающую среду / В. В. Адушкин // Горный журнал. — 1996. — № 4. — С. 49–55.
5. **Бересневич, П. В.** Аэрология карьеров / П. В. Бересневич. — М. : Наука, 1990. — 280 с.
6. **Давыдов, С. Я.** Результаты исследования схемы пневмотранспорта известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов» / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. С. Куйко, В. Н. Корюков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 17–22.
7. **Руденко, К. Г.** Обеспыливание и пылеулавливание при обработке полезных ископаемых / К. Г. Руденко, А. В. Калмыков. — М. : Недра, 1987. — 264 с.
8. **Овчинников, А. А.** Исследование процесса улавливания твердых частиц в высокоэффективных скрубберах вихревого типа / А. А. Овчинников, Н. З. Дубкова, М. Г. Кузнецов [и др.]. — Казань : КГТУ, 2009. — 77 с.
9. **Пат. 2036311 Российская Федерация.** Способ проветривания карьеров / Батманов Ю. К., Зельвянский М. Ш., Позняков Г. Г., Саратикянц С. А., Худяков А. Н. — № 4888496/03 ; заявл. 05.12.90 ; опубл. 27.05.95.

Суммарная потеря напора $\Delta P_{\text{в}}$, создаваемого во всасывающей линии ТСВП, определяется как сумма потерь давления на отдельных участках:

$$\Delta P_{\text{в}} = \Delta P_{\text{т}} + \Delta P_{\text{с}} + \Delta P_{\text{ф}},$$

где $\Delta P_{\text{т}}$ — потери давления во всасывающем гибком трубопроводе; $\Delta P_{\text{с}}$ — потеря динамического напора транспортирующего воздуха в заборном сопле; $\Delta P_{\text{ф}}$ — потери давления в фильтре очистки запыленного воздуха.

При создании всасывающей линии ТСВП подробный расчет суммарной потери напора можно выполнить по известной методике [1, 16, 17]. Таким образом, созданное ТСВП решает экологические и производственные задачи. Экологическая задача — охрана окружающей среды от вредных примесей, которые содержит производственная пыль, производственная задача — охрана труда рабочих. Технический результат — расширение области использования ТСВП для сбора пылеобразующего сыпучего материала с поверхности грунта, который является добавочным ценным сырьем для промышленных предприятий.

10. **Пат. № 2121260 Российская Федерация.** Электрический способ вентиляции карьеров и воздушной массы в прилегающих к ним районах / Уйбо В. И. — № 96110119 ; заявл. 21.05.96 ; опубл. 10.11.98.
11. Методики расчета вредных выбросов (сбросов) для комплекса оборудования открытых горных работ (на основе удельных показателей). — Люберцы : ННЦ ИГД им. А. А. Скочинского, 1999. — 47 с.
12. **Заявка 2015157171 Российская Федерация.** Транспортное средство высокой проходимости / Давыдов С. Я., Белов С. В., Черемисина Т. Н. ; заявл. 29.12.2015.
13. **Абрамович, Г. Н.** Прикладная газовая динамика. В 2 ч. Ч. 2 / Г. Н. Абрамович. — М. : Наука, 1991. — 304 с.
14. **Вавилов, И. С.** Летательный аппарат на воздушной подушке: проблемы остойчивости / И. С. Вавилов // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2009. — № 2 (80). — С. 133–136 (<http://cyberleninka.ru/article/n/letatelnyy-apparat-na-vozdushnoy-podushke-problemy-ostoychivosti>).
15. **Носырев, Б. А.** Вентиляторные установки шахт и метрополитенов : уч. пособие / Б. А. Носырев, С. В. Белов. — Екатеринбург : Изд-во УГГГА, 2000. — 278 с.
16. **Евтюков, С. А.** Пневмотранспортное оборудование в строительной индустрии и строительстве / С. А. Евтюков, М. М. Шапунов ; под общей ред. С. А. Евтюкова. — СПб. : Издательство ДНК, 2005. — 360 с.
17. **Малевиц, И. П.** Транспортировка и складирование порошкообразных строительных материалов / И. П. Малевиц, В. С. Серяков, А. В. Мишин. — М. : Стройиздат, 1984. — 184 с. ■

Получено 14.01.16

© С. Я. Давыдов, С. В. Белов,
Т. Н. Черемисина, 2016 г.

Д. т. н. А. И. Нижегородов (✉), А. В. Звездин

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)», г. Иркутск, Россия

УДК 622.367.8:66.046.44].621.365

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭКСЕРГИИ ВЕРМИКУЛИТА В ЭНЕРГИЮ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИ ОБЖИГЕ В ЭЛЕКТРОПЕЧАХ С «НУЛЕВЫМ» МОДУЛЕМ

Рассмотрены модели процессов теплоусвоения и температуропроводности вермикулита при обжиге в электрических печах с «нулевым» модулем, использующим внутреннюю тепловую эксергию для механической трансформации его зерен без внешнего источника тепла. Приведены анализ моделей с учетом запасенных энергий мелких фракций вермикулита и инертного материала и оценка их влияния на теплоусвоение и структурообразование более крупных фракций.

Ключевые слова: эксергия, вермикулит, электрическая печь, теплоусвоение, температуропроводность, модуль обжига, «нулевой» модуль.

ВВЕДЕНИЕ

Обжиг вермикулита в электрических печах имеет уже 12-летний опыт. Каждый этап их совершенствования — переход от трехмодульных печей [1] к шестимодульным и шестимодульным с последовательно-параллельным сопряжением модулей (ППС-печи) [2], применение электронагревателей с переменным сечением [3], их установка с переменным шагом [2] и др. Все это позволило существенно повысить КПД таких агрегатов (0,449–0,467) и уменьшить удельную энергоемкость обжига (211–224 мДж/м³).

Новым техническим решением стал неэлектрифицированный «нулевой» модуль, установленный последовательно в цепь электрических модулей [4]. Он позволяет использовать тепловую эксергию, накопленную вермикулитом в электрических модулях, и тепловое излучение мелких фракций вермикулита и инертного материала для завершения механической трансформации вермикулита (структурообразования) при отсутствии внешнего источника тепла. Цель настоящей работы состоит:

- в исследовании новой модели теплоусвоения вермикулита в условиях незавершившихся процессов дегидратации и структурообразования его зерен с последующим завершением за счет накопленной тепловой эксергии;
- в исследовании модели температуропроводности при кондуктивном переносе эксергии в глубинные слои зерен;
- в оценке энергоэффективности электрических модульно-спусковых печей с дополнительным «нулевым» модулем.

Термин «эксергия» означает качественную энергию, технически пригодную к совершению полезной работы при отсутствии равновесия с окружающей средой. Наш частный случай является особым: накопленная в вермикулите тепловая эксергия за счет ее кондуктивного переноса по чешуйкам вглубь его зерен переходит в энергию дегидратации и приводит к совершению механической работы — структурообразованию вермикулита. Показано [5], что примерно 45 % теплоты, усвоенной вермикулитом, остается во вспученном и нагретом примерно до 750 °С материале («сухой» его части). Эта часть энергии Q_c рассматривалась как потерянная, что соответствовало упрощенной модели, согласно которой процессы теплоусвоения и структурообразования завершались под действием внешнего источника лучистой энергии [6]. Но теплоусвоение можно прервать на выходе из нижнего электрического модуля (рис. 1), перенести его окончание в «нулевой» модуль 7, использующий эксергию вермикулита, и тогда снизить потребляемую мощность печи. Теплота Q_c в отсутствие внешнего источника теплоты в условиях незавершенного теплоусвоения станет равной $k_T Q_c$ (k_T — коэффициент полноты теплоусвоения, учитывающий долю поглощенной вермикулитом энергии) и будет переходить в глубинные слои зерен, в которых дегидратация и механическая трансформация еще не завершились.

Электрическая печь с «нулевым» модулем (см. рис. 1) имеет дозатор концентрата 1 (вермикулитовый концентрат КВК-4 Ковдорского месторождения показан на рис. 2, а) и спусковой лоток 2, направляющий сырье на верхний электрический модуль обжига 3. Пересыпаясь по ним, вермикулит начинает вспучиваться за счет теплового излучения электронагревателей. Из-за настройки печи на пониженный температурный режим те-



А. И. Нижегородов

E-mail: nastromo_irkutsk@mail.ru

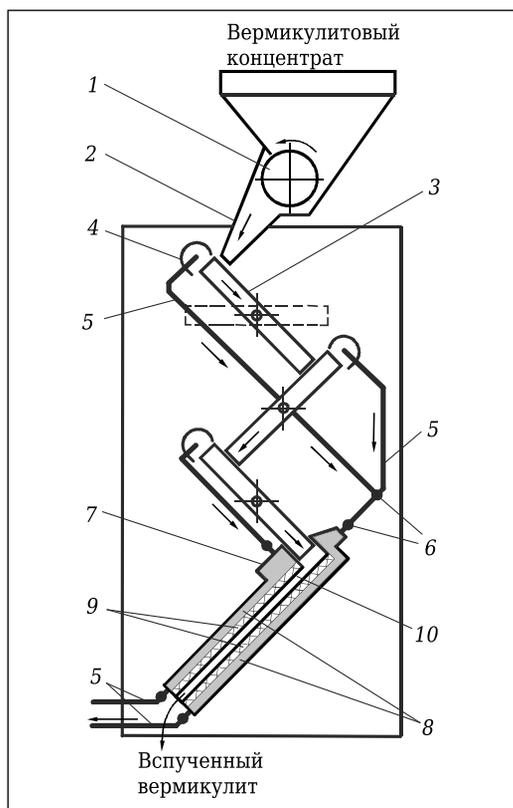


Рис. 1. Трехмодульная печь с дополнительным «нулевым» модулем

плоусвоение и структурообразование зерен не завершаются к моменту их выхода из нижнего электрического модуля, поэтому зерна основной фракции и более крупные остаются недовспученными (рис. 2, б). Далее вермикулит поступает в щелевидное пространство 10, поверхности которого выполнены из жаростойкой стали с высокой отражательной способностью и изолированы материалом 9. Здесь все процессы завершаются и вермикулит становится таким, как на рис. 2, в.

Электрические модули печи снабжены рекуператорами 4, поглощающими утечки лучистой энергии и тепло конвективных потоков, идущие через верхние торцы модулей. Поток теплоносителя — нагретый до 380–400 °С воздух, распределяемый по трубопроводам 5 и коллекторам 6, прокачивается по камерам 8, благодаря которым теплообмен между

вермикулитом, находящимся в пространстве 10, и окружающей средой практически сводится к нулю.

Исходная упрощенная модель была основана на условии заверщенного теплоусвоения [5, 6] и выражалась равенством

$$Q_{\Sigma} = Q_{100} + Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c, \quad (1)$$

где Q_{100} — теплота, усвоенная концентратом в предварительном нагреве до 100 °С, является начальным условием и в дальнейшем анализе не учитывается.

Суммарная энергия Q_{Σ} идет на дегидратацию химически связанной воды Q_x (~197 кДж/кг), фазовый переход адсорбированной и гидратной воды Q_b (~259 кДж/кг), перегрев водяных паров Q_n (~119 кДж/кг), адсорбированных газов Q_r (~82 кДж/кг) и нагрев «сухой» части минерала Q_c (~552 кДж/кг). Значение Q_{Σ} для ковдорских концентратов, полученное расчетом по формуле (1), равно 1209 кДж/кг [5]. Как отмечено в публикациях [5, 6], Q_c не участвует в механической трансформации зерен вермикулита, аккумулируется в них и потом рассеивается. Новая модель рассматривает ее как «скрытую» в зернах тепловую эксергию, частично способную путем кондуктивного переноса проникать из внешних горячих слоев в глубинные слои, где все процессы еще в стадии развития. Модель рассматривает и перенос части излучения, идущего от вспученных мелких зерен, теплоусвоение в которых из-за их размеров уже завершилось, на крупные недовспученные зерна, поступившие в «нулевой» модуль, а также перенос части теплоты частиц инертного материала на те же крупные зерна.

Если доля инертного материала $(1 - k_n)$ регламентирована содержанием вермикулита в концентрате, которое задается паспортом на каждую партию и составляет для разных видов и размерных групп концентратов 4–6 %, то для долей фракций нужен критерий, которым определялись бы значения коэффициентов k_m и k_n , учитывающих доли вермикулита мелкой и крупной фракций соответственно. Этот критерий можно взять из распределения размеров частиц различных видов и размерных групп концентратов простым разделением на стандартных ситах.



Рис. 2. Вермикулитовый концентрат (а), недовспученный (б) и полностью вспученный (в) вермикулит

На рис. 3 показаны кривые распределения татарского КВТ-1 и ковдорского КВК-4 концентратов и гистограммы остатков на ситах. Доля основной фракции (-5 + 2,5 мм) и более крупных частиц КВК-4 равна 74,0 %, а все, что меньше, составляет 26,0 %. Для КВТ-0,5 доли равны соответственно 71,7 % — основная фракция (-0,63 + 0,31 мм и более крупные частицы) и 28,3 % мелкая фракция [5]. Анализ этих соотношений других размерных групп и видов концентратов, в том числе кокшаровских, показывает схожее распределение. Поэтому изменение значений долевых коэффициентов можно задать диапазонами $k_m = 0,26 \div 0,29$ ($k_{m,ср} = 0,275$) и $k_k = 0,71 \div 0,74$ ($k_{k,ср} = 0,725$).

Рассчитаем средневзвешенный диаметр зерен крупных и мелких фракций. Доля основной фракции (-5 + 2,5 мм) составляет 62,6 %, а более крупных частиц 11,4 % [5], поэтому искомый параметр $D_{св}$ крупных фракций будет равен:

$$D_{св} = \frac{3,75 \cdot 0,624 + 6,5 \cdot 0,114}{0,624 + 0,114} = 4,2,$$

где 3,75 — средний размер частиц в основной фракции, мм; 6,5 — размер крупной фракции, мм.

Доля мелкой фракции (-2,5 + 1,25 мм) составляет 24,0 %, а доля частиц фракции мельче 1,25 мм равна 2,0 % [8]. Искомый параметр для зерен мелких фракций будет равен:

$$D_{св} = \frac{1,875 \cdot 0,24 + 0,78 \cdot 0,02}{0,24 + 0,02} = 1,79,$$

где 1,875 — средний размер частиц в мелкой фракции, мм; 0,94 — средний размер частиц фракции -1,25 + 0,63 мм и мельче.

Рассмотрим количественные соотношения зерен в долях КВК-4. Для вспученных зерен плотность в теле ρ_t и насыпная плотность ρ_n связаны с формулой $\rho_t = \rho_n / (1 - k_{пор})$. Коэффициент пористости $k_{пор}$ показывает долю объема пустот в общем объеме массива и может варьироваться в зависимости от кластерной модели [5]. Для вспученных концентратов КВК-4 ρ_n в среднем составляет около 90 кг/м³. При $k_{пор} \sim 0,365$ [5] ρ_t составит около 140 кг/м³. Если в 1 кг концентрата доля основных и крупных зерен равна 0,74 кг, то мелкие имеют массу 0,26 кг. После вспучивания они теряют примерно 18 % из-за выхода химически связанной и слоевой воды и массы долей снижаются до 0,61 и 0,21 кг.

Масса одного зерна $D_{св} = 4,2$ мм равна $m = 4/3\pi r^3 \rho_t = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 2,1^3 \cdot 10^{-9} \cdot 140 = 5,4 \cdot 10^{-6}$ кг, тогда количество зерен основной и более крупной фракций будет равно $k_k = 0,61/5,4 \cdot 10^{-6} = 112963$. Масса одного зерна со средневзвешенным $D_{св} = 1,79$ мм равна $m = 4/3\pi r^3 \rho_t = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 0,895^3 \times 10^{-9} \cdot 140 = 0,42 \cdot 10^{-6}$ кг, тогда количество зерен мелких фракций будет равно $k_m = 0,26/0,42 \cdot 10^{-6} = 619048$. Расчет показывает, что на одно крупное зерно приходится 5,5 мелких зерен. Количество частиц инертного материала определим, исходя

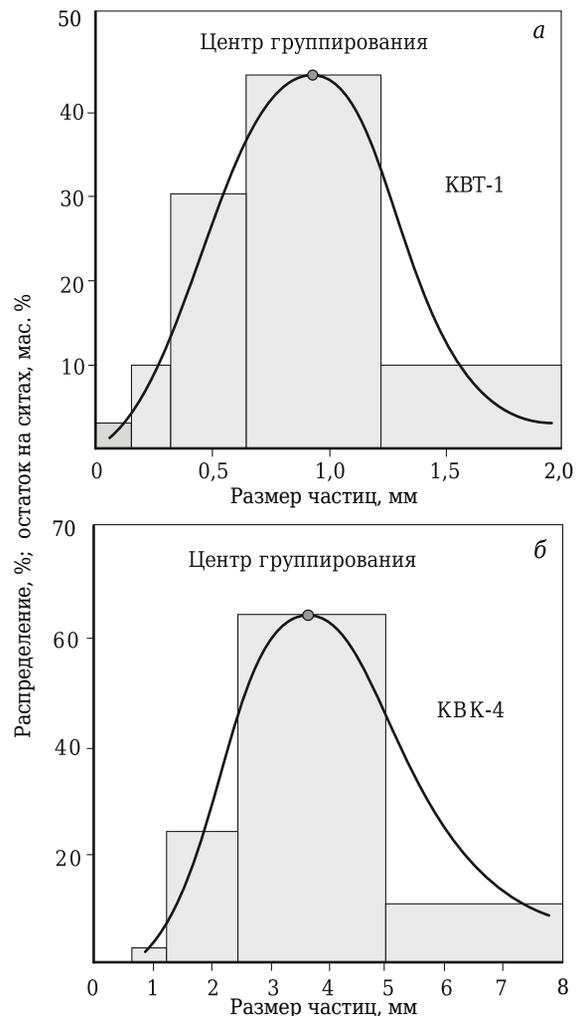


Рис. 3. Кривые распределения татарского КВТ-1 (а) и ковдорского КВК-4 (б) концентратов и гистограммы остатков на ситах в зависимости от размера частиц

из 5 % его содержания, среднего размера частиц 2,0 мм и истинной плотности. Масса одной частицы равна $m = 4/3\pi r^3 \rho_t = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 1,0^3 \cdot 10^{-9} \cdot 2300 = 9,6 \cdot 10^{-6}$ кг, тогда количество инертного материала будет равно $k_i = 0,05/9,6 \cdot 10^{-6} = 5208$. На каждую частицу инертного материала приходится около 22 крупных зерен вспученного вермикулита с условным диаметром $D_{св} = 4,2$ мм.

Новая модель теплоусвоения. Опираясь на выражение (1), запишем уравнение баланса энергий при незавершенном теплоусвоении, когда крупные частицы вермикулитового потока при переходе из нижнего электрического модуля в дополнительный «нулевой» модуль остаются недовспученными:

$$Q_{\Sigma} = k_m k_m (Q_x + Q_v + Q_n + Q_r + Q_c) + k_k k_k k_r (Q_x + Q_v + Q_n + Q_r + Q_c) + (1 - k_v)(Q_n + Q_{\phi}), \quad (2)$$

где Q_n — теплота нагрева инертного материала; Q_{ϕ} — теплота испарения физической воды, адсорбированной им, определяемые по формулам [5] $Q_n = 0,955 c_n m \Delta T$, $Q_{\phi} = 0,045 c_{пв} m$, где 0,955 и 0,045

— весовые доли сухой части и влаги в 1 кг инертного материала; m — масса инертного материала; ΔT — изменение температуры от 100 °С до конечной температуры нагрева; c_{no} — удельная теплота парообразования (~ 2250·10³ Дж/кг) [5].

Сопутствующими ковдорскому вермикулиту породами являются в основном оливин и пироксен, которые составляют инертный материал (4–6 %). Средняя удельная теплоемкость c_n оливин-пироксена в диапазоне 600–800 °С составляет около 1151 Дж/(кг·°С) [7]. Тогда теплота, поглощаемая 1 кг инертного материала, составит $Q_n = 714,5$ кДж, а энергия фазового перехода адсорбированной воды $Q_\phi = 101,3$ кДж.

Выражение (2) отражает энергетический баланс новой модели. Главным ее элементом выступает эксергия зерен, которые ко входу в «нулевой» модуль из-за относительно больших размеров оказались недовспученными из-за незавершенной дегидратации глубинных слоев. Если выделить мелкую фракцию и инертный материал из общего потока, то выражение (2) для оставшихся основной и крупной фракций вермикулита примет вид

$$Q'_\Sigma = k_k k_r (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c), \quad (3)$$

а дефицит тепла, недостающего их зернам для завершения дегидратации и структурообразования, будет определяться выражением

$$\Delta Q = (1 - k_r) k_k (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r). \quad (4)$$

Но его можно восполнить уже накопленной эксергией, равной

$$k_r k_k Q_c = (1 - k_r) k_k (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r). \quad (5)$$

Из выражения (5), сократив обе части уравнения на k_k , путем несложного преобразования можно найти минимальное значение коэффициента k_r , при котором эксергия $k_r Q_c$ покрывает недо-

стающее для дегидратации и структурообразования материала тепло ΔQ :

$$k_r = (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) / (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c) = 0,54. \quad (6)$$

Полученное значение показывает, что уровень эксергии в зернах составляет 54 % от всей усвоенной энергии, и этого будет достаточно для восполнения недостающих 46 %. Этот вывод является экстремальным, так как опирается на гипотетическую способность эксергии полностью преобразоваться в энергию механической трансформации. Но достанет ли этой способности для совершения полезной механической работы, в данном случае полноценного и окончательного вспучивания вермикулита?

Рассмотрим временные аспекты энергетических процессов, идущих в дополнительном модуле. Следует учесть время «перетекания» энергии от внешнего источника $3t$ (3 — количество электрических модулей; t — время движения вермикулита по модулю) и дополнительное время движения в «нулевом» модуле $t_{доп}$, в течение которого эксергия $k_r Q_c$ завершит все процессы. Возьмем за основу трехмодульную опытно-промышленную печь со временем обжига 2,74 с [8]. Разделение процесса теплоусвоения на два этапа с учетом выражений (1), (3) и (5) и с учетом полного перехода эксергии $k_r Q_c$ в энергию структурообразования дает уравнение

$$k_r (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c) \cdot 3t + k_r Q_c t_{доп} = (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r + Q_c) \cdot 3t_m,$$

решение которого относительно $t_{доп}$ позволяет найти время, необходимое для восполнения недостающих 46 % тепловой энергии:

$$t_{доп} = 3t(1 - k_r)(Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) / k_r Q_c. \quad (7)$$

На рис. 4 показана зависимость дополнительного времени от коэффициента k_r , построенная по выражению (7). Значение $k_r = 0,54$ показывает границу теплоусвоения, находясь ниже которой восполнить недополученное тепло за счет эксергии $k_r \theta_c$ невозможно. Максимальное значение $k_r = 1$ соответствует полному теплоусвоению, когда в печи нет «нулевого» модуля. При $k_r = 0,54$ дополнительное время составляет 8,3 с, но и при столь продолжительном процессе только часть эксергии совершит механическую работу вспучивания, потому что потери неизбежны, как и при всяком преобразовании энергии и потому, что при нагревании глубинных слоев остывают внешние слои и интенсивность «перетекания» теплоты снижается.

Модель температуропроводности. Локализуем область возможных значений k_r на кривой, показанной на рис. 5, «сжимаемая» указанный интервал. Сначала будем исходить из инженерных соображений.

При времени 8 с высота наиболее компактно-го («ломаного») «нулевого» модуля [9] превысит

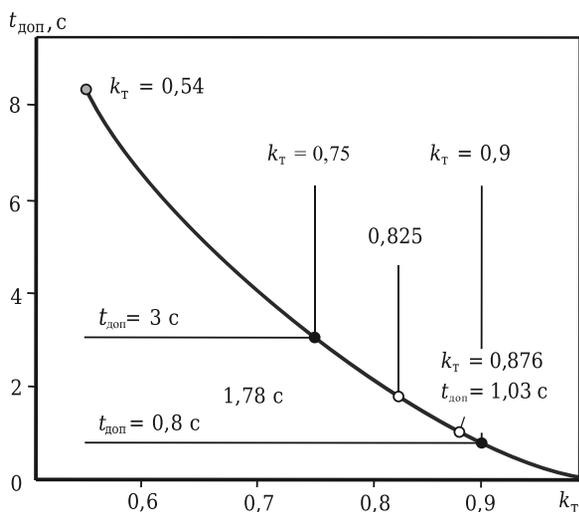


Рис. 4. Зависимость дополнительного времени $t_{доп}$ от коэффициента полноты теплоусвоения k_r

высоту печи, поэтому максимальное время ограничим тремя секундами, повысив вероятность полного перехода эксергии в энергию структурообразования зерен. Если k_T принять больше 0,9, то снижение температуры в электрических модулях и снижение потребляемой мощности будут незначительными. Так, на рис. 4 определен новый диапазон $k_T = 0,75 \div 0,9$ со средним значением 0,825 и соответствующим ему $t_{\text{доп}} = 1,78$ с.

Следующий подход, дающий подсказку о времени распространения температуры от периферии вермикулитовых зерен к центру, основан на понятии температуропроводности вещества χ , характеризующей скорость выравнивания температуры в неравновесных тепловых процессах. Даже частично вспученный вермикулит обладает выраженной анизотропией свойств. Чешуйки чередуются со щелевыми порами, поэтому модель температуропроводности не учитывает тепловой поток в поперечном направлении зерна. Это как пачка листового металла, температуропроводность которой вдоль листов кратно превышает поперечную температуропроводность, хотя здесь толщина листа намного больше величины зазоров.

Выделим из «пачки» вермикулитового зерна одну чешуйку с условным диаметром $D_{\text{св}}$ (см. рис. 5), и рассчитаем время распространения температуры от ее периферии к центру. Сделаем следующие допущения к модели температуропроводности: температуропроводность в любой точке чешуйки одинакова; конечная температура на периферии (720 °С) возникла мгновенно и остается неизменной; температура в центре достигает значения, при котором все тепловые процессы завершаются; в соседних чешуйках идут аналогичные процессы, поэтому теплообмена между ними нет; ни источника, ни стока тепла в глубине зерна нет.

Выделим фрагмент чешуйки толщиной δ (см. рис. 5). Зависимость отношения перепада температур ΔT_1 на периферии чешуйки и в ее центре в конце нагрева (на выходе из «нулевого» модуля) и в начале нагрева ΔT_2 (на входе в него) от времени τ описывается уравнением [10]

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \frac{T_{\text{п.к}} - T_{\text{ц.к}}}{T_{\text{п.н}} - T_{\text{ц.н}}} = 1,03e^{-2,47 \frac{\chi \tau}{\delta^2}}, \quad (8)$$

где $T_{\text{п.к}}$ — температура на периферии в конце нагрева, °С; $T_{\text{ц.к}}$ — температура в центре в конце нагрева, °С; $T_{\text{п.н}}$ — температура на периферии в начале нагрева, °С; $T_{\text{ц.н}}$ — температура в центре в начале нагрева, °С; χ — температуропроводность, м²/с.

Применимость этой формулы при толщине фрагмента δ оценивается условием [10]

$$\chi \tau / \delta^2 > 0,06, \quad (9)$$

где τ неизвестно, но «ожидаемое» значение τ_0 можно найти для случая, когда температура на концах (в данном случае нашего фрагмента) не

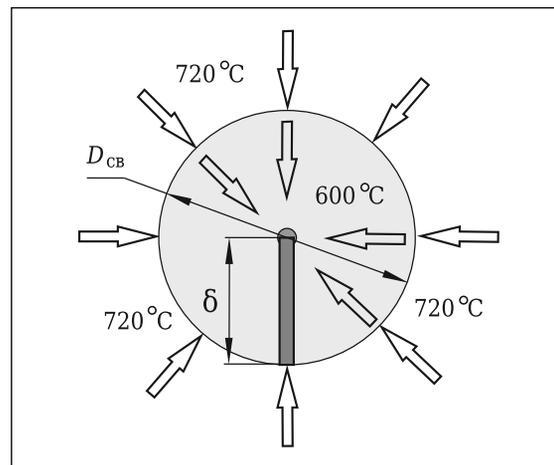


Рис. 5. Визуализация модели температуропроводности чешуйки зерна диаметром $D_{\text{св}}$ с постоянной периферийной температурой

влияет на время их выравнивания [11] $\tau_0 = \delta^2 / \chi$. Для зерна со средневзвешенным диаметром 4,2 мм δ равна $2,1 \cdot 10^{-3}$ м, $\chi = 2,9 \cdot 10^{-6}$ м²/с (расчет χ приведен ниже), а «ожидаемое время» τ_0 равно 1,52 с. Проверка условия (9) при этом значении τ показывает, что оно выполняется: $0,986 > 0,06$.

Вернемся к выражению (8). Убавим штатную температуру нагревателей печи от 750 до 720 °С и зададимся тремя константами: пусть к моменту входа зерна в «нулевой» модуль $T_{\text{п.к}}$ равна 720 °С; пусть $T_{\text{п.н}}$ останется равной температуре предварительного нагрева 100 °С; пусть в глубине зерен к моменту выхода из «нулевого» модуля температура $T_{\text{ц.к}}$, при которой все тепловые процессы завершаются, равна 600 °С. Тогда левая часть выражения (8) будет равна 0,194.

Определим значение температуропроводности [11]:

$$\chi = \lambda / \rho c, \quad (10)$$

где λ — теплопроводность вермикулитовой чешуйки; ρ — ее истинная плотность; c — удельная теплоемкость.

Значений параметров, характеризующих свойства чешуйки частично вспученного зерна, в источниках информации нет, потому будем исходить из следующего. Пористость зерен определяется щелевыми порами между чешуйками, а «тело» чешуйки является сплошным и λ для нее можно принять, как для вермикулита и флогопита-сырца, равным в направлении плоскостей спайности $\sim 5,1$ Вт/(м·°С) [12]. Плотность по этим же соображениям принимаем равной 2300 кг/м³ [13], но с учетом выхода большей части гидратной воды (~ 18 % [5]), уточненное значение ρ будет равно 1886 кг/м³. Удельная теплоемкость с слюды-сырца при 20 °С около 860 Дж/(кг·°С) [14]. По аналогии с другими минералами той же плотности в интервале от 20 до 800 °С величину c можно принять равной около 930 Дж/(кг·°С) [14].

Расчет по формуле (10) дает для чешуйки значение $\chi = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Запишем уравнение (8) в виде

$$0,194 = 1,03e^{-\frac{2,47\chi\tau}{\delta^2}}$$

После несложной последовательности преобразований получим

$$e^{\frac{2,47\chi\tau}{\delta^2}} = 5,32. \quad (11)$$

Степень основания натурального логарифма $\frac{2,47\chi\tau}{\delta^2}$, чтобы удовлетворить условию (11), должна быть равна 1,673. Поэтому

$$2,47\frac{\chi\tau}{\delta^2} = 1,673. \quad (12)$$

Из выражения (12) получаем

$$\tau = 0,677\frac{\delta^2}{\chi}. \quad (13)$$

Чтобы найти время выравнивания температуры до 600 °С в центре чешуйки зерна из КВК-4, нужно принять $\delta = 0,5 D_{\text{св}}$. Искомое время при $D_{\text{св}} = 4,2 \text{ мм}$, рассчитанное по формуле (13), равно 1,03 с; ему соответствует значение $k_{\tau} = 0,876$. Для $D_{\text{св}}$ зерен мелких фракций структурообразование согласно новой модели завершилось до входа в «нулевой» модуль и их температуры $T_{\text{п.к}}$ и $T_{\text{ц.к}}$ равны 720 °С, а тепловая энергия при входе в дополнительный модуль в соответствии с уравнением (2) равна

$$Q_{\text{м}} = k_{\text{м}}Q_{\text{с}}, \quad (14)$$

но эксергией она не является, так как не может влиять на механическую трансформацию крупных зерен. $Q_{\text{м}}$, согласно второму допущению к модели теплопроводности, обеспечивает неизменность температуры 720 °С на периферии крупных зерен, замещая ту часть их эксергии, которая «перетекает» вглубь, повышая $T_{\text{ц.к}}$ до принятых 600 °С. Но этот ее потенциал все же требует более подробного рассмотрения и обоснования.

Доказать, что мелкий материал нагревается быстрее, несложно. По формуле (13) определим время выравнивания температуры для мелкого зерна со средневзвешенным диаметром 1,79 мм: 0,187 с против 1,03 с. Время выравнивания температуры мелких зерен в 5,5 раза меньше, чем крупных. Но в общем массиве есть еще

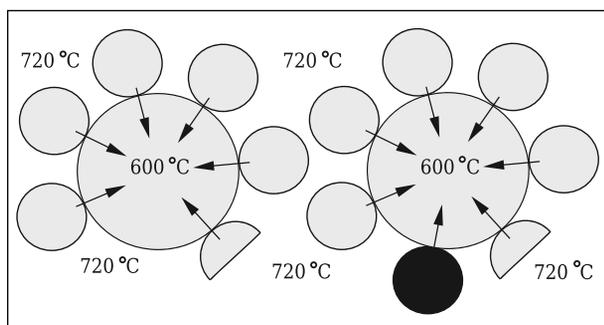


Рис. 6. Кластеры вокруг крупных зерен

инертный материал с запасенной энергией: $Q_{\text{ин}} = (1 - k_{\text{в}})(Q_{\text{и}} + Q_{\text{ф}})$. О скорости его нагрева можно судить по отношению коэффициентов теплопроводности $\chi_{\text{о}}$ и вермикулита $\chi_{\text{в}}$:

$$\chi_{\text{о}} / \chi_{\text{в}} = \lambda_{\text{о}}\rho_{\text{т}}c_{\text{в}} / \lambda_{\text{в}}\rho_{\text{о}}c_{\text{и}}. \quad (15)$$

Истинная плотность оливин-пироксеновых компонентов $\rho_{\text{о}}$ составляет около 2300 кг/м³, средняя теплопроводность $\lambda_{\text{о}}$ в диапазоне температур 600–800 °С около 4,81 Вт/(м·°С), а удельная теплоемкость $c_{\text{о}}$ определена выше и составляет около 1151 Дж/(кг·°С). Теплопроводность $\lambda_{\text{в}}$ вспученного вермикулита около 0,056 Вт/(м·°С) [5], его насыпная плотность $\rho_{\text{в}}$ для исходного концентрата КВК-4 в среднем около 90 кг/м³, а плотность зерна «в теле» $\rho_{\text{т}}$ около 140 кг/м³. Удельная теплоемкость вспученного вермикулита $c_{\text{в}} = 552 \cdot 10^3 / 620 = 890,3$, где 552 Дж/(кг·°С) — теплота $Q_{\text{с}}$, идущая на нагрев «сухой» части минерала; 620 °С — изменение температуры с учетом температурной подготовки от 100 до 720 °С. Расчет по формуле (15) дает отношение $\chi_{\text{о}} / \chi_{\text{в}}$, равное 7,6, следовательно, инертный материал будет нагрет до конечной температуры еще на верхних электрических модулях печи. Это неудивительно, ведь он не вспучивается и не термоизолирует себя, как вермикулит.

Выше было показано, что на одно крупное зерно приходится 5,5 мелких зерен, а на одну частицу инертного материала — 22 крупных зерна. Если расположить их на плоскости в виде кластеров, то выглядит это так, как показано на рис. 6. Из-за точечного контакта кондуктивный перенос тепла от мелких зерен и инертных частиц не идет, поэтому мы не рассматриваем его как эксергию. Но лучистая энергия поддерживает температуру на поверхности больших зерен. Таково допущение модели теплопроводности. Однако для этого зерна должны находиться в непосредственной близости друг к другу.

Определим запас энергии в мелких фракциях вермикулита и инертном материале. Теплота, усвоенная инертным материалом, в расчете на 1 кг массы равна $Q_{\text{и}} = 714,5 \text{ кДж}$. С учетом члена $(1 - k_{\text{в}})$ в выражении (2), учитывая его массовую долю (~5%), определим потенциал инертного материала к моменту входа в «нулевой» модуль: $0,05Q_{\text{и}} = 35,7 \text{ кДж}$. Тепловая энергия мелких фракций вермикулита, вносимая в «нулевой» модуль, определяется равенством (14). При среднем значении долевого коэффициента $k_{\text{м.ср}} = 0,275$ энергия $Q_{\text{м}}$ будет равна $0,275 \cdot 552 = 151,8 \text{ кДж}$.

В сумме тепловой источник из инертного материала и мелких зерен вермикулита, потенциально способный поддерживать температуру поверхности крупных зерен в «нулевом» модуле, имеет запас энергии 187,5 кДж. При минимальном значении $k_{\tau} = 0,54$ накопленная эксергия теоретически способна покрыть дефицит тепла, необходимого для завершения структурообразования: $\Delta Q = (1 - k_{\tau})k_{\text{к.ср}}(Q_{\text{х}} + Q_{\text{в}} + Q_{\text{п}} + Q_{\text{т}}) = 0,46 \cdot 0,275 \cdot 657 = 219,1 \text{ кДж}$.

Однако поиск оптимума коэффициента полноты теплоусвоения привел к времени выравнивания 1,03 с и определил значение его $k_T = 0,876$. При этом значении уровень эксергии, с высокой вероятностью способной покрыть дефицит тепла и полностью преобразоваться в энергию структурообразования, завершив процесс теплоусвоения, будет равен $\Delta Q = (1 - k_{T,ср}) k_{к,ср} (Q_x + Q_b + Q_n + Q_r) = 0,124 \cdot 0,876 \cdot 657 = 71,4$ кДж.

Как видим, источник энергии в виде инертного материала и мелких зерен вермикулита имеет запас энергии (187,5 кДж) в 2,6 раза больше. Это указывает на высокую вероятность того, что в реальном процессе инертный материал и мелкая фракция вермикулита потенциально способны поддерживать температуру 720 °С на поверхности крупных зерен. Снижение температуры нагревателей T в соответствии с формулой

$$3 \frac{IU}{f} = \sigma T^4 \quad (16)$$

(где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт / (м²·К⁴); U — линейное напряжение сети, 220 В) приведет к снижению силы тока I и уменьшению потребляемой мощности, равной $N_n = 3IU$. (17)

Решая совместно равенства (16) и (17), получим: $N_n = \sigma T^4 f$. (18)

Библиографический список

1. Пат. 47082, Российская Федерация, МПК F 27 В 15/00. Технологический комплекс и печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И., Залогов А. И.; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов, г. Иркутск. — №2005108234; заявл. 23.03.2005; опубл. 10.08.2005, Бюл. №22.
2. Пат. 85993, Российская Федерация, МПК F 27 В 15/00. Печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель А. И. Нижегородов, г. Иркутск. — № 2009114125/22; заявл. 14.04.2009; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23.
3. Пат. 128706, Российская Федерация, МПК F 27 В 15/14. Электрическая печь для обжига вермикулита / Нижегородов А. И., Зедгенизов В. Г.; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный технический университет (ФГБОУ ВПО ИрГТУ), г. Иркутск. — № 2012154758/02; заявл. 17.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15.
4. Пат. 146731, Российская Федерация, МПК F 27 В 9/06. Электрическая печь для обжига вермикулитовых концентратов / Нижегородов А. И.; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный технический университет (ФГБОУ ВПО ИрГТУ), г. Иркутск. — № 2009114125/22; заявл. 14.04.2009; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23.
5. Нижегородов, А. И. Технологии и оборудование для переработки вермикулита: оптимальное фракционирование, электрический обжиг, дообогащение / А. И. Нижегородов. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. — 172 с.
6. Нижегородов, А. И. Совершенствование технологии обжига вермикулита в электрических модульно-спусковых печах / А. И. Нижегородов // Строительные материалы: technology. — 2011. — № 5. — С. 62–64.

Для принятого аналога [8] площадь поверхностей f нагревателей печи равна 1,66 м². Потребляемая мощность при 750 °С по формуле (18) равна 103,1 кВт, а при сниженной до 720 °С 91,5 кВт. Очевидно, что снижение мощности и удельной энергоемкости составит 11,25 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

И новая модель теплоусвоения, и модель температуропроводности указывают на возможный перенос тепловых процессов в вермикулитовых зернах для их завершения в добавочный «нулевой» модуль. Однако точного значения коэффициента полноты теплоусвоения k_T и гарантии, что энергии инертного материала и мелких зерен вермикулита будет достаточно для завершения структурообразования вермикулитовых зерен, они все же не дают. Для подтверждения полученных результатов нужна экспериментальная проверка.

Весной 2015 г. была изготовлена опытная печь с неэлектрифицированным «нулевым» модулем, а летом проведены ее испытания и экспериментальные исследования. Полученные результаты не только ответили на все вопросы, оставшиеся в теории не до конца ясными, но и подсказали новые технические решения на пути совершенствования электрических модульно-спусковых печей. Они будут подробно рассмотрены в следующей статье.

7. Тепловые свойства минералов и горных пород [электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://poroda.puknu.ru/html/pattern%204.html> (31. 01. 2016).

8. Нижегородов, А. И. Третье поколение электрических модульно-спусковых печей для обжига вермикулитовых концентратов серии ПЭМС / А. И. Нижегородов // Строительные материалы : technology. — 2008. — № 10. — С. 84, 85.

9. Нижегородов, А. И. Электрические модульно-спусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов / А. И. Нижегородов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 22–27.

10. Расчет времени для выравнивания температуры. Вунивер.ру. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://vunivere.ru/work27956/page2> (31.01.2016).

11. Китайгородский, А. И. Введение в физику / А. И. Китайгородский. — М. : Наука, 1973. — 688 с.

12. Энциклопедия по машиностроению XXL. Оборудование, материаловедение, механика. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://mash-xxl.info/info/452250/> (31.01.2016).

13. Слюда. Сравнительные свойства природных и синтетических слюд. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://cniga.com.ua/index.files/sluda.htm> (31. 01. 2016).

14. Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям слюды. — Министерство природных ресурсов РФ. — М., 2005. — 41 с. ■

Получено 16.03.16

© А. И. Нижегородов, А. В. Звездин, 2016 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

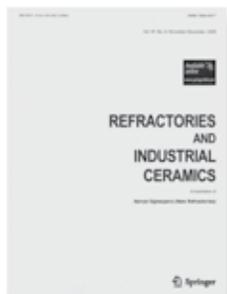
Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², А. Ю. Колобов³

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

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

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.2.046.512:66.046.44

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов*

Изучено влияние повторного неизотермического нагрева до 1500 °С на усадку и кристаллизацию образцов кварцевой керамики с щелочной добавкой (0,5 % Na₂O) и монокристаллического плавленного кварца. В образцах с щелочной добавкой с преимущественным содержанием кристобалита обнаружено заметное (до 10 %) образование тридимита. Приведены некоторые свойства образцов после их однократного нагрева до 1500 °С. В зависимости от содержания добавки образцы характеризовались открытой пористостью 6–9 % и пределом прочности при сжатии 130–185 МПа.

Ключевые слова: плавленный кварц, кристобалит, тридимит, сталеразливочные огнеупоры, прочность при изгибе и сжатии.

В предыдущих статьях [1, 2] настоящей серии публикаций показано влияние щелочных добавок (в виде порошка силикат-глыбы) на спекание, кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после их однократного неизотермического нагрева до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин. Между тем применительно к новой технологии кварцевых огнеупоров, которая будет рассмотрена в следующей статье, важным является вопрос о влиянии на процессы спекания и кристобалитизации более продолжительной выдержки материала в области высоких температур.

ВЛИЯНИЕ ПОВТОРНОГО НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА НА СПЕКАНИЕ И КРИСТОБАЛИТИЗАЦИЮ МАТЕРИАЛА

Основные исследования по влиянию повторного неизотермического нагрева проведены на образцах, содержащих добавку 2 % силикат-глыбы, или 0,5 % Na₂O. В предыдущей статье [2, рис. 5, д] были представлены данные по влиянию первичного нагрева до 1500 °С на спекание

и кристобалитизацию образцов, содержащих 0,5 % Na₂O, с последующим нагревом закристобалитизированного образца до 1000 °С. В настоящем исследовании образец с указанным «тепловым прошлым» подвергали как повторно неизотермическому нагреву до 1500 °С, так и последующему нагреву после предварительного охлаждения до 1000 °С. Экспериментальные данные показаны на рис. 1–3. Ход кривой роста образца до 1000 °С (см. рис. 1) аналогичен ходу кривой 1 рис. 5, д [2] для такого же образца. Выше 1000 °С отмечается заметная усадка образца, которая при 1200, 1300, 1400 и 1500 °С достигает значений 0,05, 0,11, 0,14 и 0,24 % соответственно. Это свидетельствует о том, что предварительно закристобалитизированный (~95 %) и частично спеченный материал в про-

* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–7 в № 1, 3, 4, 6, 7 и 9 за 2015 г., части 8 и 9 в № 1 и 3 за 2016 г.

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

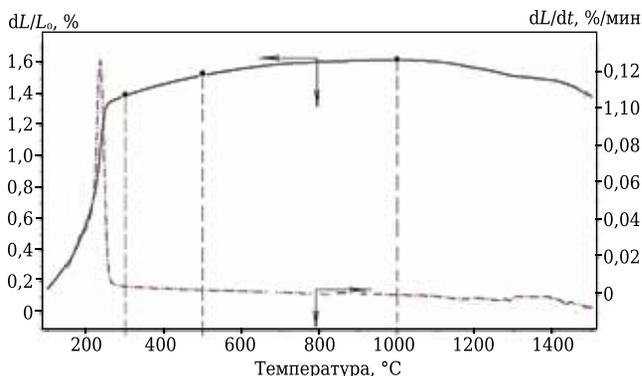


Рис. 1. Температурная зависимость относительного теплового расширения и усадки образца с добавкой 2 % силикат-глыбы после его предварительной термообработки в режиме неизотермического нагрева до 1500 °С со скоростью подъема температуры 5 °С/мин

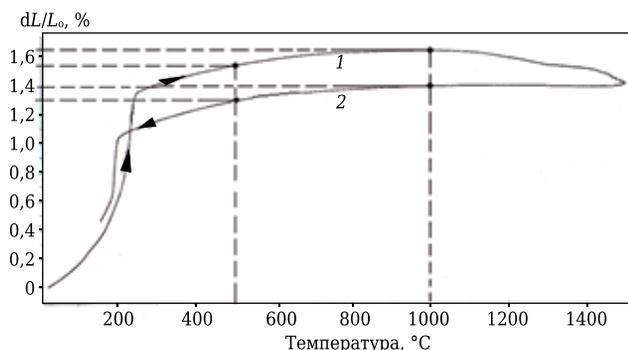


Рис. 2. Влияние температуры неізотермического нагрева на относительное изменение размеров образца с добавкой 2 % силикат-глыбы в процессе повторной термообработки до 1500 °C со скоростью подъема температуры 5 °C/мин

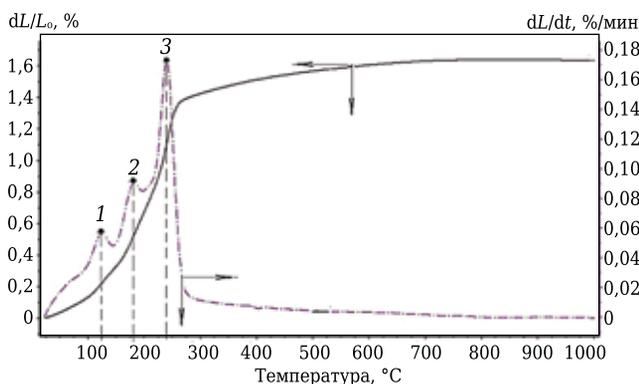


Рис. 3. Температурная зависимость роста образца с добавкой 2 % силикат-глыбы после двукратной термообработки до 1500 °C (скорость нагрева до 1000 °C 25 °C/мин). Точки 1–3 на пиках дифференциальной кривой соответствуют переходам α-β-тридимит (1), β-α-тридимит (2) и β-α-кристобалит (3)

после последующего нагрева спекается дополнительно, чему способствует присутствие в нем значительного количества Na_2O (~0,5 %).

На рис. 2 показаны кривые относительного изменения размеров образца с 2 % силикат-глыбы в процессе повторной термообработки как при его нагреве, так и при охлаждении. Из сопоставления прямого (кривая 1) и обратного хода (кривая 2) кривых в интервале 250–1100 °C между ними отмечается разница размеров образца около 0,25 %. Примечателен тот факт, что согласно обратному ходу кривой 2 (см. рис. 2) показатель линейного расширения образца в интервале 500–1000 °C составляет около 0,07 %, а в интервале 1000–1500 °C он отсутствует. Это свидетельствует о высокой термостойкости закристобалитизированных в процессе эксплуатации кварцевых сталеразливочных огнеупоров в интервале температур вплоть до 300 °C. Это обусловлено тем, что тепловое расширение высокотемпературного кристобалита и плавленного кварца сопоставимо. Например, теплозащитные кварцевые керамобетонные трубы для

защиты струи металла при его выпуске из сталеразливочного ковша в процессе испытаний на НЛМК достигали средней стойкости 5 плавов, что сопоставимо со стойкостью аналогичных корундографитовых труб или превышает ее [3–6]. При этом в период между плавками температура кварцевых труб за относительно короткое время снижалась от 1550–1570 до 300–500 °C и наоборот (при очередной разливке), т. е. трубы с низким значением ТКЛР подвергались достаточно резким циклическим термоударам.

Для определения влияния дополнительной высокотемпературной обработки (см. рис. 1) образец в последующем после охлаждения подвергали неізотермическому нагреву до 1000 °C со скоростью нагрева 25 °C/мин (см. рис. 3). Из сопоставления аналогичных кривых роста закристобалитизированных образцов после однократного [2, рис. 5, д] и двукратного (см. рис. 1) нагрева до 1500 °C следует отметить некоторые их различия. У образца с дополнительной термообработкой пиковое значение роста (точка 3) соответствует 240 °C (230 °C, см. рис. 5, д [2]), что свидетельствует о более совершенной или упорядоченной структуре кристобалита [3, 7, 8]. Показатель роста образца при 300 °C 1,42 % несколько выше, чем у образца с однократной термообработкой при 1500 °C [2]. Из дифференциальной кривой рис. 3 следует, что кроме основного пика («кристобалитового») при 125 и 175 °C отчетливо проявляются и дополнительные. Предположительно, эта аномалия может быть связана с переходом части материала в тридимит, что инициируется достаточно высоким содержанием в нем Na_2O (~0,5 %) и длительным пребыванием материала в области повышенных температур.

Как следует из данных [9, с. 22], тридимит характеризуется двумя низкотемпературными превращениями, которые, подобно кристобалитовому переходу, протекают в некотором температурном интервале, зависящем прежде всего от состава минерализатора. Согласно табличным данным [9, с. 22], температура перехода α-β-тридимит преимущественно колеблется в пределах 100–140 °C, а перехода β-α-тридимит — в пределах 140–190 °C, т. е. отмеченные на дифференциальной кривой рис. 3 пики 1 и 2 при 125 и 175 °C вполне вписываются в указанные температурные интервалы. Возможность частичного образования тридимита в плавленном кварце с добавкой 2 % силикат-глыбы можно предположить, исходя из известных экспериментальных данных по влиянию добавок щелочных оксидов на кристаллизацию кварцевого стекла [3, с. 106]. Согласно данным рентгенофазового анализа высокодисперсного порошка, полученного измельчением образца (см. рис. 3), он при преимущественном содержании кристобалита включает около 10 % тридимита.

Из данных, приведенных в статье [2] (см. рис. 1, кривая 2), следует, что до 200 °С тридимит характеризуется существенно большим расширением, чем кристобалит (кривая 1). Этим можно объяснить тот факт, что показатели роста образцов при 200 °С после термообработки однократной при 1500 °С [2, рис. 5, д] и двукратной (см. рис. 1) существенно различаются: в первом случае рост составляет 0,43 %, во втором 0,68 %, т. е. разница 58 %. У тридимита при этой температуре расширение составляет 0,8 %, т. е. только на 17 % больше, чем у образца, рассматриваемого на рис. 1.

С точки зрения термостойкости материал с сочетанием кристобалита и тридимита обладает большей устойчивостью к колебаниям температуры [2, 9]. Это обусловлено прежде всего тем, что в отличие от кристобалита тридимит характеризуется более пологой температурной зависимостью расширения [2, см. рис. 1]. Следует учитывать и тот факт, что в интервале 700–1200 °С аналогично α-кристобалиту расширение тридимита сопоставимо с расширением плавленного кварца и не превышает 0,05 %. Общий показатель расширения тридимита при 1200 °С составляет 1,2 % [9, с. 23], что существенно ниже, чем у кристобалита.

По аналогии с рассмотренными данными проведены подобные исследования применительно к кристаллизационной способности монолитного плавленного кварца. Если изученные образцы кварцевой керамики [1, 2, 10] характеризуют способность к кристобалитизации матричной системы керамобетонов, то более чистый по химическому составу [3, 11] плавленный кварц по своей кристаллизационной способности характеризует поведение огнеупорного заполнителя в кварцевых сталеразливочных огнеупорах [4, 6, 12]. На рис. 4 показано влияние температуры изотермического нагрева до 1500 °С на изменение линейных размеров как исходного образца монолитного плавленного кварца (кривая 1), так и того же образца, предварительно термообработанного при 1500 °С, в процессе вторичного нагрева (кривая 2). Содержание оксидов в исходном материале, %: SiO₂ 99,4, Al₂O₃ 0,41, Fe₂O₃ 0,02, TiO₂ 0,02, CaO и MgO — по 0,01 %, углерод 0,1 %.

Как отмечено в статье [11], использованный в настоящей работе плавленный кварц или непрозрачное кварцевое стекло по сравнению с прозрачным отличается высоким содержанием рассеивающих свет газовых микропузырей диаметром от 3 до 300 мкм [11, 13]. Этим обусловлена существенно меньшая плотность непрозрачного кварцевого стекла (2,02–2,08 г/см³) [13]. Преимущественно закрытая пористость в непрозрачном кварцевом стекле может достигать 5–8 %, т. е. объемная доля газовых микропузырей в непрозрачном кварцевом стекле весьма

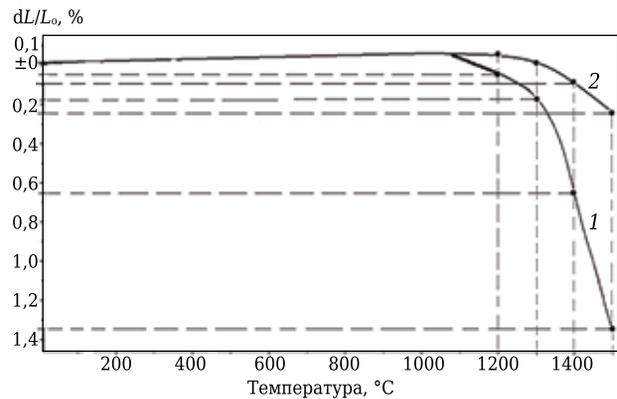


Рис. 4. Температурная зависимость относительного теплового расширения и усадки образца плавленного кварца после первичного (1) и вторичного (2) нагрева до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин

значительна. Как следует из приведенных ниже данных, последний фактор существенно влияет на кристаллизационную способность кварцевого стекла.

В предыдущей статье [8] настоящей серии публикаций было показано, что в процессе однократного неизотермического нагрева образца плавленного кварца до 1500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин отмечалась только его поверхностная кристобалитизация, а отмеченное уменьшение размеров (1,02 %) связано с вязкостными свойствами плавленного кварца. Из рис. 4 следует, что заметное уменьшение размеров образца плавленного кварца обнаруживается при 1200 °С (~0,05 %, см. кривую 1). В интервале 1300–1400 °С относительное уменьшение образца составляет 0,48 %, в интервале 1400–1500 °С оно возрастает до 0,65 %. Это свидетельствует о предположительном влиянии фактора вязкости на деформацию материала [3, 10, 13]. С учетом присутствия в исходном материале микропор вполне вероятно, что определенная доля общей усадки образца определяется не только его вязкостью, но и уменьшением объема закрытых пор. Этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании. Как следует из характера кривой 2 рис. 4, поведение образца при повторном и первичном нагреве кардинально различается (кривая 1). Из сопоставления кривых 1 и 2 следует, что при нагреве как при 1300, так и при 1500 °С отмечается 4-кратное уменьшение усадки образца.

Это обусловлено тем, что образец плавленного кварца по своему объему после первичного изотермического нагрева уже находится в предкристобалитном состоянии, которое вследствие этого характеризуется повышенной вязкостью по сравнению с исходным материалом [3]. В образцах, подвергнутых двукратной термообработке, уже отмечается не только повышенная поверхностная кристобалитизация, но и частично объемная — на поверхности раздела газовых

микропузырей. По данным рентгенофазового анализа порошка, полученного измельчением образца после его двукратной термообработки, содержание в нем кристобалита составило около 8 %, а кварца 0,2 %. Согласно данным [13, с. 92] показатели вязкости термообработанного при 1000 °С кварцевого стекла с содержанием 2, 9, 12 % кристобалита по сравнению с исходным выше в 1,75, 6,7, 8,5 раза соответственно. Поэтому вполне объяснима отмеченная на рис. 4 разница хода кривых относительной усадки образцов, определяемой преимущественно вязкостью материала. Из сопоставления данных по содержанию кристобалита в образце плавленного кварца после его двукратной термообработки до 1500 °С (8 %) и образца кварцевой керамики, содержащей 32–34 % кристобалита [2], без щелочной добавки после однократного нагрева до той же температуры очевидна существенная разница в кинетике кристобалитизации сравниваемых материалов. Эта разница обусловлена как различным содержанием примесей, так и поверхностью раздела фаз сопоставляемых материалов.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТОБАЛИТА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Ранее [12] было показано, что даже при незначительном повышении температуры обжига (например, от 1150 до 1200 °С) прочность материалов резко возрастает ($\sigma_{сж}$ от 70 до 130 МПа). Это дает основание предположить, что уже на первых стадиях службы кварцевых огнеупоров их прочностные показатели резко возрастают по сравнению с исходными; повышается эрози-

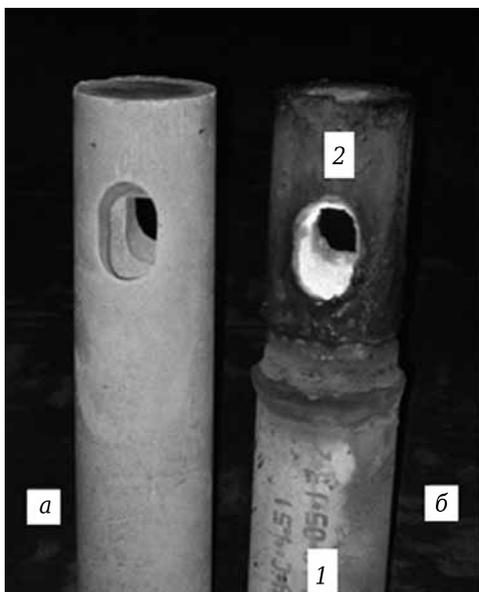


Рис. 5. Сталеразливочный стакан до службы (а) и после службы (б): 1 — верхняя часть без значительного содержания кристобалита; 2 — нижняя часть (разрушаемая при охлаждении) с преимущественным содержанием кристобалита

онная стойкость огнеупоров этого класса. При этом следует учитывать, что в отличие от других видов оксидной керамики прочность при изгибе кварцевой керамики с ростом температуры до 1100–1150 °С значительно увеличивается [3, 4].

Отличительная особенность кварцевых сталеразливочных огнеупоров состоит в различной степени их кристобалитизации по высоте и объему в процессе эксплуатации. Вследствие этого после окончания службы нижняя часть сталеразливочных стаканов или труб, которая находилась в контакте с металлом, в процессе охлаждения разрушается и отделяется от верхней части. Этот эффект обусловлен созданием в обработанном изделии критических термических напряжений за счет значительного (5,0–5,5 %) изменения объема закристобалитизированного в процессе службы материала в относительно узком интервале температур при охлаждении за счет перехода высокотемпературной формы кристобалита в низкотемпературную (рис. 5).

В отличие от крупногабаритных изделий опытные образцы-балочки размерами 10 × 10 × 50 мм с высоким содержанием кристобалита несмотря на значительную деструкцию сохраняли целостность не только в процессе охлаждения после неизотермического нагрева до 1500 °С, но и при повторном нагреве до 1000 °С с повышенной (25 °С/мин) скоростью нагрева. Для изучения влияния степени кристобалитизации кварцевой керамики на некоторые ее свойства были изучены кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, открытая пористость $P_{отк}$, а также пределы прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и сжатии $\sigma_{сж}$ образцов с различным содержанием щелочной добавки после их неизотермического нагрева до 1500 °С с последующим охлаждением, повторным нагревом до 1000 °С и охлаждением. Таким образом, при этих режимах осуществлялось трехкратное модификационное превращение кристобалита: $\alpha \rightarrow \beta$ — превращение при охлаждении после нагрева до 1500 °С, $\beta \rightarrow \alpha$ — при нагреве до 1000 °С, $\alpha \rightarrow \beta$ — при последующем охлаждении. Все образцы после первичной и вторичной термообработки сохраняли свою целостность, и при этом видимых наружных дефектов на них не отмечалось. На рис. 6 показаны зависимости показателей $\rho_{каж}$, $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$ образцов от содержания в них добавки силикат-глыбы, а соответственно, и содержания кристобалита. Показатели $\rho_{каж}$ максимальны (2,15 г/см³) у образцов исходного состава и минимальны (2,03 г/см³) у образцов с максимальным содержанием добавки силикат-глыбы. В такой же закономерности находятся и показатели $P_{отк}$: минимальное ее значение (5,7 %) у образца исходного состава, максимальное (9,7 %) у образца с максимальным содержанием добавки. Однако максимальным значением $\sigma_{изг}$ характеризуется образец с содержанием добавки 2 %, т. е. имеющий повышенную пористость.

Из рис. 6 следует, что резкое изменение всех показателей образцов наблюдается в области незначительного (до 0,25 %) содержания в них щелочной добавки. Между тем если анализировать зависимости тех же показателей от содержания в образцах кристобалита, то аналогичные кривые оказываются более пологими (рис. 7). Это обусловлено тем, что присутствие даже 0,1 и 0,25 % добавки силикат-глыбы сопровождается увеличением содержания кристобалита в образцах до 48 и 76 % при 33 % в исходном [1]. Существенное увеличение содержания добавки до 1 и 2 % приводит к росту количества кристобалита до 88 и 96 % соответственно. Таким образом, из рис. 6 и 7 следует, что свойства материалов определяются преимущественно их фазовым составом или содержанием кристобалита.

Как отмечено в статье [1], как исходные образцы, так и образцы с различным содержанием добавок в исходном (после сушки) состоянии характеризовались близкими значениями $P_{отк}$ (11–12 %) и $\rho_{каж}$ (1,92–1,95 г/см³). Как следует из рис. 6, 7, максимальные значения $\rho_{каж}$ и минимальные $P_{отк}$ отмечаются у образца без добавки. Это обусловлено тем, что (как это следует из рис. 1, а статьи [1]) в процессе неизотермического нагрева до 1400 °С линейная усадка этого образца составляет 2,06 %, что соответствует уменьшению его исходной пористости примерно на 6,2 %. Дальнейший нагрев образца сопровождается частичной (33 %) кристобалитизацией материала, который при охлаждении уменьшается в объеме примерно на 5 % [3, 8], что сопровождается некоторым ростом пористости образца. С учетом усадки при нагреве, сопровождающейся некоторым ростом пористости образца до 4,5–4,8 % и последующим уменьшением объема за счет полиморфного превращения закристобалитизированного материала, $P_{отк}$ составляет 5,7–6,0 %, что следует из рис. 6.

У образцов с добавками 0,1 и 0,25 % силикат-глыбы усадка перед началом кристобалитизации составляет 2,1 и 2,6 % соответственно (см. рис. 1, б, в в статье [1]). Несмотря на то что при этом достигается уменьшение пористости в пределах 6,0–7,5 %, ее дополнительный рост за счет перехода высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный становится существенно большим из-за того, что его содержание в материале значительно увеличивается (до 48 и 76 % при добавке 0,1 и 0,25 % соответственно). По этой причине $P_{отк}$ этих составов составляет 6,2 и 7,4 % соответственно.

Характерной особенностью образцов с повышенным (1 и 2 %) содержанием добавки является низкая степень их спекания (усадки) перед началом кристобалитизации (0,45 и 0,2 % у образцов с добавками 1 и 2 % соответственно, см. рис. 1, б, в в статье [1]). Кроме того, для этих материалов в отличие от предыдущих

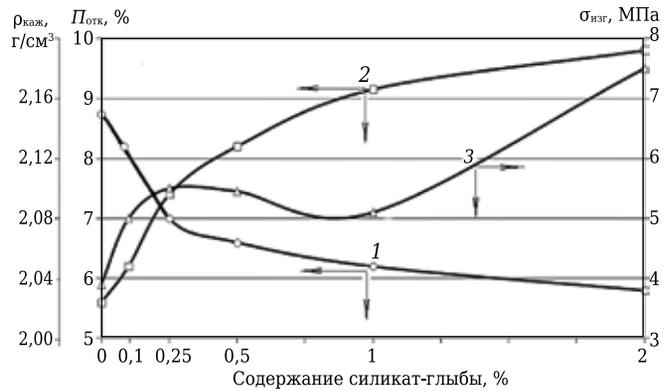


Рис. 6. Влияние содержания добавки силикат-глыбы на $\rho_{каж}$ (1), $P_{отк}$ (2) и $\sigma_{изг}$ (3) образцов после однократного неизотермического нагрева до 1500 °С при скорости 5 °С/мин

весьма существенны фактор спекания с преимущественным содержанием кристобалита и, соответственно, рост пористости вследствие полиморфного превращения кристобалита, содержание которого у образцов с добавками 1 и 2 % составляет 88 и 96 %. Вследствие этого их $P_{отк}$ достигает соответственно 9,2 и 9,7 %, а $\rho_{каж}$ 2,05 и 2,03 г/см³. Если исходить из предположения, что в образцах отсутствует закрытая пористость, то при отмеченных значениях $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ истинная плотность образцов с 1 и 2 % добавки должна составлять 2,25–2,26 г/см³. Между тем с учетом преимущественного содержания в этих материалах кристобалита, характеризующегося истинной плотностью 2,30–2,32 г/см³ [2], истинная плотность образцов должна быть несколько выше (2,28–2,29 г/см³), что свидетельствует о присутствии в них небольшого объема (1–2 %) закрытых пор.

В предшествующих статьях [10, 12, 14] настоящей серии публикаций было показано, что даже незначительное содержание кристобалита в кварцевых огнеупорах после их обжига сопровождается заметным уменьшением прочности. Так, по данным [10, рис. 2], при повышении тем-

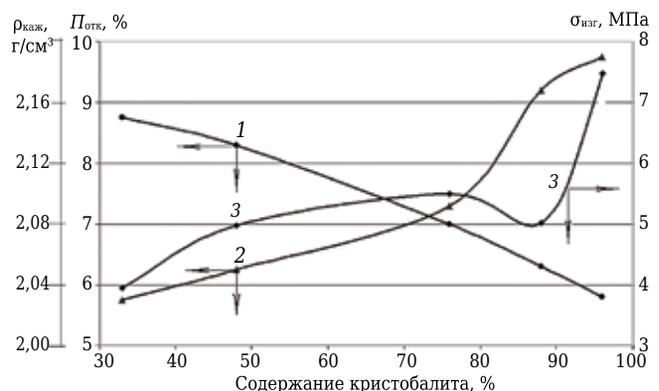


Рис. 7. Влияние содержания кристобалита в образцах на $\rho_{каж}$ (1), $P_{отк}$ (2) и $\sigma_{изг}$ (3) образцов, показанных на рис. 6

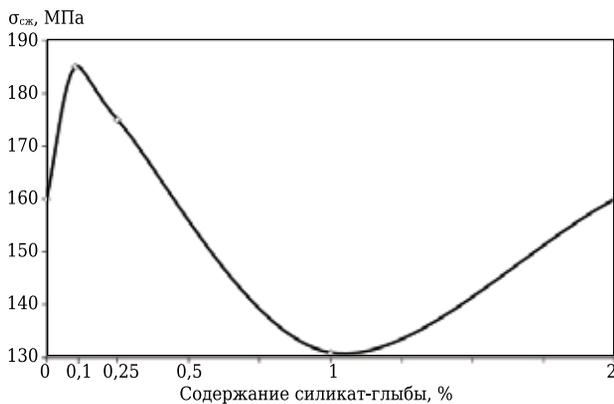


Рис. 8. Влияние содержания добавки силикат-глыбы на $\sigma_{сж}$ образцов после однократного неізотермического нагрева до 1500 °С при скорости 5 °С/мин

пературы обжига от 1200 до 1300 °С вследствие частичной кристобалитизации $\sigma_{изг}$ образцов двух составов уменьшался от 38 и 28 до 16 и 13 МПа соответственно, т. е. более чем в 2 раза. В рассматриваемом аспекте образцы всех изученных составов (см. рис. 6 и 7) несмотря на достаточно низкие значения $P_{отк}$ характеризуются существенно меньшим $\sigma_{изг}$ из-за значительно большего или преобладающего содержания в них кристобалита, вызывающего деструкцию материала вследствие резкого изменения объема в достаточно узком интервале температур охлаждения [3, 9]. Характерно, что максимальным значением $\sigma_{изг}$ (7,5 МПа) характеризуется материал с максимальной (2 %) добавкой, содержащий около 96 % кристаллической фазы.

Кажущийся аномальным, этот результат обусловлен следующим. Как следует из рис. 1, δ в статье [1], для образца с добавкой 2 % силикат-глыбы характерно спекание уже закристобалитизированного материала. Значительная кристобалитизация этого образца протекает в интервале 900–1200 °С. В интервале 1000–1500 °С усадка кристобалитсодержащего материала составляет около 1,2 %, что соответствует уменьшению его пористости на 3,6 %.

На образцах-обломках (сечением 10 × 10 мм) после испытания $\sigma_{изг}$ исследовали их $\sigma_{сж}$. Установлено, что в отличие от низкого уровня показателей $\sigma_{изг}$ образцов со значительным или преимущественным содержанием кристобалита показатели $\sigma_{сж}$ характеризуются существенно меньшим падением, чем у ранее изученных образцов [10]. Как следует из рис. 8, показатели $\sigma_{сж}$ по сравнению с $\sigma_{изг}$ (см. рис. 6, 7) исключительно высоки и в зависимости от содержания добавки колеблются в пределах 130–185 МПа. При этом максимальные и минимальные значения $\sigma_{сж}$ соответствуют образцам, содержащим 0,1 и 1 % добавки соответственно.

Ранее [10] при изучении влияния температуры обжига на спекание и кристобалитизацию образцов было установлено, что максимальные

значения $\sigma_{изг}$ соответствуют температурам обжига 1230 и 1250 °С; при 1300 и 1350 °С значения $\sigma_{изг}$ образцов резко снижаются. В отличие от этого максимальные значения $\sigma_{сж}$ образцов соответствуют температуре обжига 1300 °С. В результате этих исследований сделан вывод о том, что дефектность материалов, содержащих кристобалит, в большей мере проявляется на показателях $\sigma_{изг}$. При испытаниях кристобалитсодержащих образцов на сжатие их дефектность (микротрещины, разрыв сплошности) менее выражена, чем на изгиб. Поэтому если соотношение $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ у образцов без кристобалита, обожженных при 1230–1250 °С, составляет 5–7, то после 1300 °С (у образцов с кристобалитом) это соотношение достигает 9–10 [10].

Из сопоставления показателей $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ (см. рис. 6–8) следует, что в данном случае соотношение $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ существенно выше и в зависимости от содержания добавки находится в интервале 35–40. Отсюда следует, что для материалов с повышенным содержанием кристобалита структурный фактор, отмеченный в статье [10], играет значительно большую роль. Из сопоставления максимальных значений $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ по данным [10] и результатам настоящей статьи следует, что в материалах с преимущественным содержанием кристобалита при аналогичных значениях пористости показатели $\sigma_{изг}$ ниже в 5,5 раза, а $\sigma_{сж}$ только в 1,5 раза.

Таким образом, изучено влияние повторного неізотермического нагрева до 1500 °С на усадку и кристобалитизацию образцов, содержащих 0,5 % Na₂O, и исходного плавленного кварца. У образца с щелочной добавкой повторная термообработка сопровождается не только преимущественной кристобалитизацией материала, но и образованием определенного (до 10 %) содержания тридимита. После повторного нагрева исходного плавленного кварца содержание кристобалита составляет около 10 %. На образцах с различным содержанием добавки после их однократного неізотермического нагрева до 1500 °С изучены их $\rho_{каж}$, $P_{отк}$, $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$; показатели $P_{отк}$ образцов в зависимости от их состава находятся в пределах 5,5–9,5 %, $\sigma_{сж}$ — в пределах 130–185 МПа.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неізотермического нагрева / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 22–28.
2. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 9. Влияние щелочных добавок на кристобалитизацию и тепловое расширение материалов после неізотермического нагрева / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 123–128.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, Manufacturing, and Servicing of Shaped and Unshaped Refractories Based on Highly Concentrated Ceramic Binding Suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 2. Кварцевые сталеразливочные огнеупоры / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 17–23.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 2. Guvartz steel — pouring refractories / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 20–25.

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

8. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

9. **Кайнарский, И. С.** Динас / И. С. Кайнарский. — М. : Гос. изд-во по черн. и цв. металлургии, 1961. — 470 с.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 22–31.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 6. Effect of firing temperature on material sintering and cristobalitzation / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 366–373.

11. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 4. Study of isothermal and nonisothermal sintering kinetics / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 172–179.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 3. Изучение и совершенствование процесса центробежного формования / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 79–90.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 3. Study and improvement of centrifugal casting / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 126–135.

13. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quartz ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 311–317. ■

Получено 29.01.16

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
А. Ю. Колобов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике «От лаборатории к производству»

21–25 августа 2016 г.

г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com

Д. т. н. И. Д. Кащеев¹ (✉), М. А. Баяндина¹, к. т. н. Т. В. Баяндина²

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 666.762.14:519.87

МУЛЛИТОКОРУНДОВЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ШАМОТА МАРКИ RASC

С помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента подобран зерновой состав высокоглиноземистого шамота марки RASC для получения муллитокорундового материала. Установлен оптимальный зерновой состав шамота, обеспечивающий улучшение его эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: шамот, каолин, зерновой состав, симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента.

Развитие современной металлургии и многих других отраслей промышленности сопровождается интенсификацией тепловых процессов. При этом к огнеупорным материалам предъявляются все более высокие требования к стойкости к расплавам, механическим нагрузкам и воздействию различных газовых сред при высоких температурах. Этим требованиям в большинстве случаев удовлетворяют высокоглиноземистые материалы. Основным направлением развития производства высокоглиноземистых материалов в XXI в. должно быть создание износоустойчивых материалов за счет улучшения их эксплуатационных свойств [1, 2]. Это может быть достигнуто путем использования качественного природного сырья и правильным подбором зернового состава шихты.

В 2004 г. компания «Русский Алюминий» подписала соглашение с Гайаной (Южная Америка) о совместной разработке месторождения низкожелезистых бокситов гиббситового типа. Поэтому в качестве исходного сырья для получения муллитокорундового материала можно использовать бокситы Гайанского месторождения. Высокоглиноземистый материал обычно получают по многошамотной технологии. Чаще всего используют дискретный зерновой состав при совместном помоле шамота и глины. В практике применяют следующий состав шихты: 60 % шамота фракции 3–0,5 мм и 40 % смеси совместного помола глины (25 %) и шамота (75 %). Общее содержание глины в шихте составляет примерно 10 % [3]. Для многошамотных изделий, в которых глины мало, большое

значение имеет плотность укладки шамотных зерен. Следовательно, высоких показателей эксплуатационных свойств можно достичь при правильном подборе зернового состава шамота.

В настоящей работе отражены результаты подбора зернового состава высокоглиноземистого шамота марки RASC симплекс-решетчатым методом для улучшения эксплуатационных свойств муллитокорундового материала. В качестве исходных материалов для получения муллитокорундового материала использовали высокоглиноземистый шамот, полученный на основе бокситов Гайанского месторождения (шамот марки RASC), и обогащенный каолин месторождения Журавлиный Лог [4, 5]. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1. Образцы диаметром и высотой 40 мм изготавливали полусухим прессованием. Для увлажнения шихты до влажности 4,0–4,5 % использовали стандартный раствор ЛСТ плотностью 1,21 г/см³ при температуре 40–50 °С. Образцы обжигали при 1600 °С с 4-ч выдержкой при максимальной температуре.

Для расчета поверхности оптимизации использовали программу Statistica 10.0. Для описания зависимости свойств образцов от количественного соотношения фракций шамота использовали полином третьего порядка. Оптимизацию проводили по критериям: $m_{нас}$ — насыпная масса шамота, $\rho_{каж}$ — кажущаяся плотность и $P_{отк}$ — открытая пористость сырца, а также $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии, $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ обожженных образцов [6, 7]. Матрицы планирования эксперимента по критериям приведены в табл. 2.

По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, которые отображают зависимость свойств муллитокорундового материала от количественного соотношения фракций шамота. Уравнения регрессии, а также построенные по результатам выполненных расчетов и математической обра-



И. Д. Кащеев
E-mail: kir77766617@yandex.ru

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, мас. %

Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Шамот фракции, мм:									
3-1	85,10	9,60	0,18	0,08	1,26	3,70	0,02	0,06	-
<1	80,20	12,80	0,38	0,22	1,87	4,21	0,05	0,15	-
Каолин	35,99	48,20	1,23	0,36	0,57	0,38	0,43	0,22	12,56

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента для оптимизации зернового состава шамота

Коэффициент полинома	Фракция шамота			m _{нас} шамота, г/л	Свойства сырца		Свойства обожженных образцов		
	X ₁ (3-2 мм)	X ₂ (2-1 мм)	X ₃ (1-0,5 мм)		ρ _{каж} , г/см ³	П _{отк} , %	σ _{сж} , МПа	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³
η ₁	1	0	0	1819,8	2,75	12,8	45,0	16,2	2,77
η ₂	0	1	0	1870,2	2,70	12,5	49,4	15,4	2,79
η ₃	0	0	1	1982,0	2,81	11,9	53,1	16,7	2,80
η ₁₂	0,5	0,5	0	1967,0	2,73	13,3	43,9	17,8	2,74
η ₂₃	0	0,5	0,5	2061,5	2,82	11,6	55,6	16,6	2,84
η ₁₃	0,5	0	0,5	2052,0	2,85	10,7	64,3	16,0	2,91
η ₁₂₃	0,33	0,33	0,34	2060,0	2,83	10,9	63,8	16,1	2,89

ботки данных симплексные диаграммы состав – свойство с проекциями линий одинакового уровня для m_{нас} шамота, ρ_{каж} и П_{отк} сырца, а также σ_{сж}, П_{отк} и ρ_{каж} обожженных образцов приведены в табл. 3 и показаны на рис. 1–6.

Расчеты показывают, что для получения муллитокорундового материала с высокими прочностью и плотностью необходима шихта, состоя-

щая из трех фракций шамота: 3-2 мм (10-20 %), 2-1 мм (30-40 %), 1-0,5 мм (40-50 %). Такое соотношение фракций в шихте обеспечивает муллитокорундовому материалу предел прочности при сжатии более 60 МПа, кажущуюся плотность более 2,80 г/см³ и открытую пористость менее 16,2 % (см. рис. 4-6). Таким образом, шихта для получения муллитокорундового материала

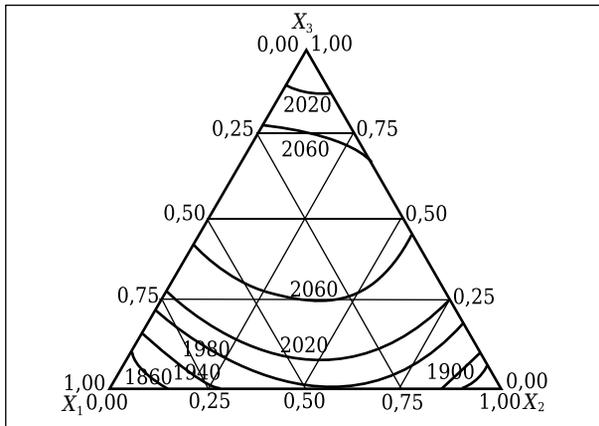


Рис. 1. Диаграмма состав – насыпная масса шамота, г/л

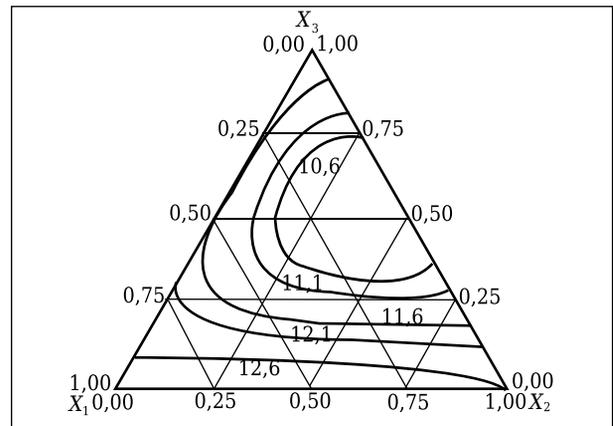


Рис. 3. Диаграмма состав – открытая пористость сырца, %

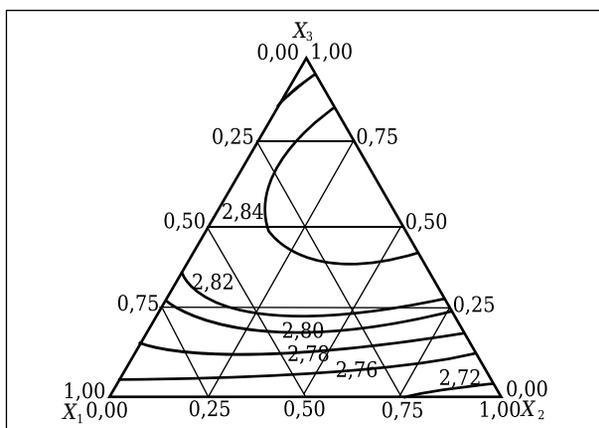


Рис. 2. Диаграмма состав -- кажущаяся плотность сырца, г/см³

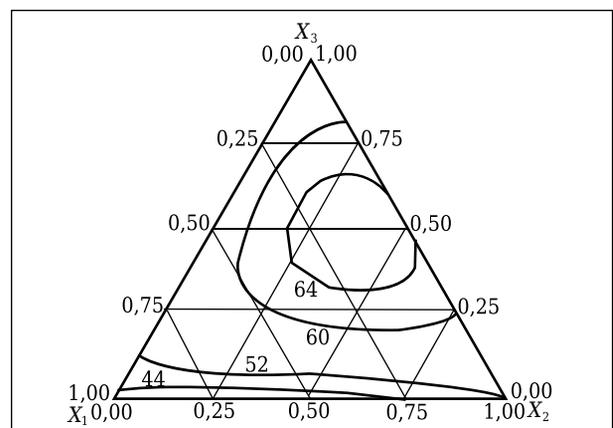


Рис. 4. Диаграмма состав – предел прочности при сжатии обожженных образцов, МПа

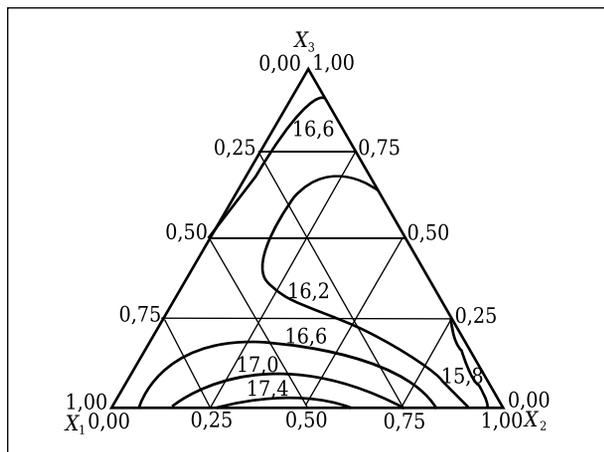


Рис. 5. Диаграмма состав – открытая пористость обожженных образцов, %

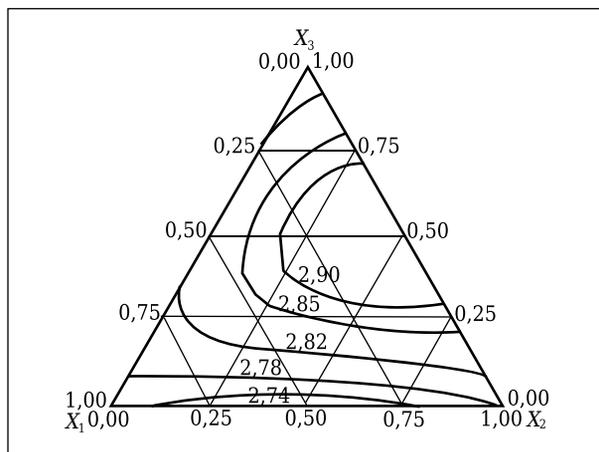


Рис. 6. Диаграмма состав – кажущаяся плотность обожженных образцов, г/см³

Таблица 3. Уравнения регрессии в диаграммах состав – свойство

Диаграмма зависимости	Уравнение регрессии
Состав – насыпная масса шамота	$Y_{m_{нас}} = 1819,8X_1 + 1870,2X_2 + 1982X_3 + 488X_1X_2 + 642,4X_1X_3 + 503,6X_2X_3 - 359,3259X_1X_2X_3$
Состав – кажущаяся плотность сырца	$Y_{р_{каж}} = 2,75X_1 + 2,7X_2 + 2,81X_3 + 0,02X_1X_2 + 0,16X_1X_3 + 0,38X_2X_3 + 0,3601X_1X_2X_3$
Состав – открытая пористость сырца	$Y_{П_{отк}} = 12,8X_1 + 12,5X_2 + 11,9X_3 + 2,6X_1X_2 - 3X_1X_3 - 6X_2X_3 - 20,7514X_1X_2X_3$
Состав – предел прочности при сжатии обожженных образцов	$Y_{\sigma_{сж}} = 45X_1 + 49,4X_2 + 53,1X_3 - 13,2X_1X_2 + 26,2X_1X_3 + 52,2X_2X_3 + 195,4032X_1X_2X_3$
Состав – открытая пористость обожженных образцов	$Y_{П_{отк}} = 16,2X_1 + 15,4X_2 + 16,7X_3 + 8X_1X_2 + 0,6X_1X_3 - 0,2X_2X_3 - 24,9036X_1X_2X_3$
Состав – кажущаяся плотность обожженных образцов	$Y_{р_{каж}} = 2,77X_1 + 2,79X_2 + 2,8X_3 - 0,16X_1X_2 + 0,22X_1X_3 + 0,46X_2X_3 + 1,1972X_1X_2X_3$

Таблица 4. Физико-механические свойства муллитокорундового материала

Показатель	Значение показателя материала	
	по ГОСТ 24704–81	полученного
Массовая доля Al ₂ O ₃ , мас. %	Не менее 80	83,6
Предел прочности при сжатии, МПа	Не менее 35	83
Открытая пористость, %	Не более 22	16,1
Термостойкость (950 °С – вода), теплосмены	–	26

ла должна состоять из 90 мас. % шамота марки RASC с соотношением смежных фракций 3–2 мм (15±5) %, 2–1 мм (35±5) %, 1–0,5 мм (45±5) % и 10 мас. % обогащенного каолина месторождения Журавлиный Лог. Полученный методом полусухого прессования и обожженный при 1600 °С (выдержка при максимальной температуре 6 ч) муллитокорундовый материал характеризуется показателями, приведенными в табл. 4.

Таким образом, в результате проведенных исследований определен фракционный состав высокоглиноземистого шамота марки RASC для получения муллитокорундового материала, обеспечивающий высокие показатели эксплуатационных свойств.

Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справ. изд. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев [и др.]. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 663 с.
3. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Metallurgia, 1993. — 256 с.
4. **Баяндина, М. А.** Сравнительный анализ вещественного состава и свойств каолинов месторождений Южного Урала / М. А. Баяндина, Т. В. Баяндина // Инновации и инвестиции. — 2015. — № 7. — С. 102–105.
5. **Баяндина, М. А.** Исследование каолинов месторождений Южного Урала с целью получения муллитокорундового материала / М. А. Баяндина, Т. В. Баяндина // Инновации и инвестиции. — 2015. — № 9. — С. 174–177.
6. **Ахназарова, С. Л.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. — М. : Высшая школа, 1985. — 328 с.
7. **Адлер, Ю. П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. — М. : Наука, 2009. — 279 с. ■

Получено 02.03.16
© И. Д. Кащеев, М. А. Баяндина, Т. В. Баяндина, 2016 г.

Д. т. н. В. Н. Соков (✉), к. т. н. В. В. Соков

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ), Москва, Россия

УДК 666.762.2:666.7

БЕСКЛИНКЕРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРОВ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ. Часть 3. Оптимизация состава комплексного вяжущего на основе кека и шлиф-порошков и установление взаимосвязи технологических факторов с его свойствами*

Для установления влияния каждого составляющего комплексного вяжущего и температуры его пропаривания запланирован и проведен четырехфакторный эксперимент. Определены входные, выходные параметры и стабильные факторы, уровни варьирования независимых переменных, взаимосвязь технологических факторов с физико-механическими свойствами камня вяжущего в водонасыщенном состоянии и после высушивания.

Ключевые слова: многофакторный эксперимент, входные и выходные параметры, уровни варьирования переменных, коэффициент размягчения камня, новообразования, силикатная матрица.

Для установления влияния гипса, извести и шлиф-порошка в комплексном кеко-известково-гипсо-шлиф-порошковом (КИГШ) вяжущем и температуры пропаривания на свойства силикатного камня, а также для сокращения количества опытов был запланирован и проведен четырехфакторный эксперимент. Входные параметры: содержание в вяжущем негашеной извести — X_1 ; расход двухводного гипса — X_2 ; расход шлиф-порошков — X_3 ; температура пропаривания — X_4 . Выходные параметры: предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов до сушки — Y_1 и после сушки — Y_2 ; предел прочности при изгибе водонасыщенных образцов до сушки — Y_3 и после сушки — Y_4 ; усадка при высушивании образцов после пропаривания — Y_5 и после водонасыщения — Y_6 ; водопоглощение камня — Y_7 ; коэффициент размягчения камня — Y_8 ; средняя плотность — Y_9 . В качестве стабильных факторов приняты пластичность теста вяжущего и режим пропаривания. Результаты планового многофакторного эксперимента приведены в таблице.

Взаимосвязь технологических факторов с пределом прочности при сжатии КИГШ-вяжущего в водонасыщенном состоянии описывается уравнением

$$Y_1 = 34,42 + 1,35X_1 + 1,27X_2 + 6,52X_3 + 6,00X_4 - 3,22X_1^2 - 5,28X_2^2 - 2,58X_3^2 + 2,92X_4^2 + 2,36X_1X_2 + 3,0X_1X_3 + 2,23X_2X_3 - 1,26X_2X_4 - 1,63X_3X_4. \quad (1)$$

Из анализа уравнения (1) видно, что наиболее значительное влияние на предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов оказывает температура пропаривания: ее повышение от 80 до 100 °С интенсифицирует реакции цементирующих веществ. Существенно влияет на предел прочности при сжатии образцов также содержание в вяжущем негашеной извести. Наибольшая прочность образцов достигается в составах, содержащих 30 % извести; дальнейшее увеличение ее количества снижает прочность образцов.

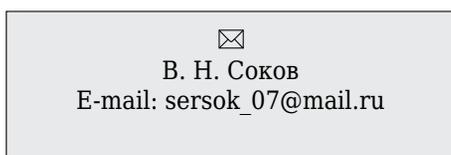
В образцах с добавкой гипсового вяжущего 5 % отмечается наибольшая прочность как при тепловлажностной обработке, так и при твердении во влажных условиях на всем интервале увеличения количества извести. Иначе происходит с 7 % гипсового вяжущего, которое уменьшает предел прочности при сжатии КИГШ-вяжущего. Несколько иное влияние технологических факторов на предел прочности при сжатии КИГШ-вяжущего после высушивания:

$$Y_2 = 50,44 + 4,14X_1 + 3,91X_3 + 3,82X_4 - 6,74X_1^2 - 4,54X_2^2 - 5,9XX_3^2 + 3,09X_1X_2 + 1,18X_1X_3 + 1,89XX_4 + 1,59X_2X_3 - 2,54X_2X_4. \quad (2)$$

Уровни варьирования независимых переменных

Уровень варьирования	Значение переменных			
	негашеная известь X_1	двухводный гипс X_2	шлиф-порошок X_3	температура пропаривания, °С, X_4
Основной (0)	25	5	5	90
Нижний (-)	10	3	10	80
Верхний (+)	40	7	20	100

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 4 за 2016 г.



После высушивания незначительное увеличение прочности вяжущего, пропаренного при различных температурах, достигается в образцах с 20–30 % извести, 3–5 % гипсового вяжущего и 15 % шлиф-порошка. Наибольшая прочность в образцах с 30 % извести и 5 % гипса, пропаренных при 90 °С. По мере повышения температуры пропаривания рост прочности несколько увеличивается. Самый высокий коэффициент размягчения силикатного камня ($K = 0,8 \div 0,95$) в составах на вяжущем с содержанием 30 % извести и 5 % гипсового вяжущего, пропаренных при 100 °С, а наименьший ($K = 0,48 \div 0,61$) — при 80 °С. Предел прочности при изгибе водонасыщенных образцов КИГШ-вяжущего в зависимости от технологических факторов описывается уравнением

$$Y_3 = 6,93 + 0,53X_1 + 0,66X_3 - 0,48X_4 + 2,08X_3^2 + 1,57X_4^2 + 0,38X_1X_2 + 0,92X_1X_4 + 0,35X_2X_3 - 1,08X_3X_4. \quad (3)$$

Наибольшее влияние на предел прочности при изгибе оказывает температура пропаривания; наиболее низкие результаты при 90 °С. Повышение температуры до 100 °С или ее снижение до 80 °С увеличивает предел прочности при изгибе приблизительно в 1,5 раза. Так, в вяжущем из 30 % извести, 5 % гипса и 15 % шлиф-порошка в зависимости от температуры пропаривания (80, 90, 100 °С) предел прочности при изгибе составляет 3,5, 2,9, 4,0 МПа соответственно. Такой характер изменения прочности связан, по-видимому, с различной интенсивностью процессов формирования структуры новообразований и, соответственно, напряженным состоянием силикатной матрицы.

После высушивания образцов предел прочности при изгибе резко снижается. Это происходит, очевидно, потому, что при пропаривании в вяжущем с высокой дисперсностью процессы формирования новообразований в основном закончились. Сформировался плотный камень с минимальным резервным пространством. При высушивании, по-видимому, идут перекристаллизация, укрепление новообразований и незначительное формирование новых цементирующих веществ. А так как это происходит в условиях ограниченного свободного пространства, то в материале возникают большие напряжения, в результате чего предел прочности при сжатии несколько повышается, а при изгибе — снижается.

После пропаривания в вяжущем с недостаточным количеством негашеной извести остается еще большое количество непрореагировавших веществ и структура материала менее плотная. Поэтому формирование новых цементирующих веществ при высушивании вяжущего, по-видимому, не создает напряженного состояния в силикатной матрице. В результате этого в некоторых составах после сушки предел прочности при изгибе даже несколько увеличивается.

Изменение усадки от водонасыщенного до сухого состояния описывается уравнением

$$Y_6 = 3,9 + 0,2X_1 + 0,67X_2 - 0,15X_3 - 0,39X_1^2 - 0,34X_2^2 - 0,29X_4^2 + 0,16X_1X_2 + 0,18X_1X_3 + 0,15X_1X_4 - 0,18X_3X_4. \quad (4)$$

Анализ этого уравнения показывает, что усадка КИГШ-вяжущего в основном зависит от содержания в нем негашеной извести и гипса. В вяжущем при повышении расхода сульфатной добавки с 3 до 7 % усадка увеличивается, а в составах, в которых количество извести уменьшается, а гипса растет, — незначительно уменьшается. Наибольшая усадка (3,6–4,0 мм/м) в КИГШ-вяжущем, содержащем 20–30 % извести, 7 % гипса и 15 % шлиф-порошка, наименьшая (1,4 мм/м) в КИГШ-вяжущем с 10 % извести и 3 % гипса. Почти аналогичный характер изменения усадки наблюдается при высушивании влажных образцов. Однако в численном значении эта усадка в 1,2–2,0 раза меньше, чем у водонасыщенных образцов. Водопоглощение КИГШ-вяжущего сравнительно невысокое — 19–20 % и по своему численному значению не превышает водопоглощения силикатного камня на основе известково-песчаного вяжущего.

Выполненные исследования физико-механических свойств КИГШ-вяжущего показали следующее. На предел прочности при сжатии и изгибе в наибольшей степени влияет температура пропаривания, ее повышение от 80 до 100 °С способствует увеличению предела прочности при сжатии водонасыщенных образцов на КИГШ-вяжущем в 3–4 раза. Наибольший предел прочности при сжатии (27 МПа) получен на вяжущем, содержащем 50 % кека, 15 % шлиф-порошка, 30 % извести и 5 % гипса. После высушивания предел прочности при сжатии КИГШ-вяжущего увеличивается до 37 МПа. Процесс высушивания в данном случае следует рассматривать как дополнительную термообработку. ■

Получено 03.03.16
© В. Н. Соков, В. В. Соков, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Global
Graphene Forum

Всемирный форум по графену

23–25 августа 2016 г. г. Стокгольм, Швеция

vbripress.com/ggf/

Дзюнь-хун Чэнь¹ (✉), Мин-вэй Янь¹, Дун-фан Лиу², Пэн Цзян¹,
Бинь Ли¹, Изя-линь Сунь¹

¹ Пекинский университет науки и технологии,
отделение материаловедения и инжиниринга, г. Пекин, Китай

² Китайский университет горного дела и технологии, отделение механики
и электронного и информационного инжиниринга, г. Пекин, Китай

УДК 666.762.3:[66.041.57.043.1:666.94(510)]

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОГО СЛОЯ НА ПЕРИКЛАЗОГЕРЦИНИТОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Изучена микроструктура слоя периклазогерцинитовых изделий, пропитанного расплавом цемента. Периклазогерцинитовыми изделиями была футерована цементная вращающаяся печь, ее ежедневная производительность 5000 т. Печь эксплуатировалась 12 мес. Исследование проводили с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD), растрового электронного микроскопа (SEM), энергорассеивающего спектрометра (EDS) и ртутного порозиметра. Результаты показали, что диффузия катионов между частицами герцинита и периклаза в изделиях при высоких температурах способствует уменьшению размеров пор. Размер пор в слое изделий до службы обычно варьируется в пределах 4–20 мкм; уменьшение размеров пор повышает стойкость изделий к проникновению цементного расплава. Вследствие этого цементный расплав более активно вступает в реакцию со стенками пор. Компоненты матрицы стенок пор, такие как MgO и Al₂O₃, растворяются в расплаве цемента, что улучшает высокотемпературные свойства проникающего расплава, уменьшает глубину его проникновения и замедляет образование поврежденного слоя. Структура пор и распределение элементов в структуре изделий придают им высокую термостойкость.

Ключевые слова: периклазогерцинитовые изделия, микроструктура, расплав цемента, зона обжига цементной вращающейся печи.

Вращающиеся печи для производства цемента обычно включают зону подогрева, зону разложения, верхнюю переходную зону, зону обжига и нижнюю переходную зону (preheating zone, decomposition zone, upper transition zone, burning zone and lower transition zone [1, 2]). Причем в зоне обжига наблюдаются самая высокая температура и самые жесткие условия эксплуатации огнеупоров. Огнеупоры зоны обжига подвергаются воздействию высоких температур и износу под влиянием загруженного в печь материала. На огнеупоры воздействуют химическая коррозия со стороны расплава цемента, структурные нагрузки, повреждения в результате растрескивания и отслаивания и т. д. [3]. Наиболее сильное повреждение огнеупоров происходит в результате растрескивания [4–6].

В качестве огнеупоров для зоны обжига цементных вращающихся печей традиционно используют магнезиальнохромитовые, которые обладают отличной способностью к образованию покрытия и хорошей стойкостью к химической коррозии [7–10]. Срок службы таких изделий от 8 до 12 мес. Однако при остановке

печи, футерованной магнезиальнохромитовыми изделиями, наблюдаются растрескивание, отслаивание и даже полное разрушение футеровки. Это наиболее серьезный недостаток магнезиальнохромитовых изделий. По сравнению с традиционными магнезиальнохромитовыми изделиями недавно разработанные бесхромистые периклазогерцинитовые изделия не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду и являются прекрасным вариантом для футеровки зоны обжига цементных вращающихся печей [11]. Кроме того, структура этих изделий обладает отличной стабильностью к колебаниям температуры [12–16], что выгодно отличает их от магнезиальнохромитовых и магнезиальноизвестковых изделий [12–17].

Магнезиальнохромитовые изделия для зоны обжига цементных вращающихся печей обычно содержат MgO 60–85 %, Al₂O₃ 1–4 %, Fe₂O₃ 2–7 % и Cr₂O₃ 3–12 %, а периклазогерцинитовые — MgO 86–89 %, Al₂O₃ 4,8–6,2 % и Fe₂O₃ 4,0–5,3 % [18]. Оба вида изделий имеют одинаковые открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии, оба являются магнезиальными; в качестве основной фазы в них присутствует периклаз. Единственная разница заключается в том, что магнезиальнохромитовые изделия содержат Cr₂O₃, который увеличивает вязкость цементного расплава и замедляет коррозию изделий под его воздействием [18, 19]. Однако в службе оба вида

✉
Дзюнь-хун Чэнь
E-mail: cjh2666@126.com

огнеупоров различаются по термостойкости и стойкости к структурному растрескиванию.

При исследовании магнезиальнохромитовых изделий после службы было обнаружено, что глубина их поврежденного слоя достигает 50–80 мм. Это достаточно высокий показатель для изделия толщиной 200–220 мм. Отслаивание и растрескивание происходит главным образом в поврежденном слое или между поврежденным и исходным слоями [20]. Разница в показателях коэффициентов расширения двух слоев приводит к структурным нагрузкам, которые, в свою очередь, обуславливают растрескивание магнезиальнохромитовых изделий.

Огнеупоры являются неоднородными материалами, поэтому их термостойкость и стойкость к растрескиванию зависят не только от химического состава всего огнеупорного изделия, но и от химического состава матрицы, распределения элементов в ней, распределения пор по размерам и т. д. Эти факторы влияют на скорость проникновения цементного расплава, его вязкость и глубину поврежденного слоя, что, в свою очередь, обуславливает стойкость материала к растрескиванию.

Как и огнеупоры для футеровки зоны обжига, огнеупоры для футеровки верхней и нижней переходных зон также уязвимы к проникновению цементного расплава, коррозии и растрескиванию, причем условия их службы еще более жесткие. Таким образом, для улучшения стойкости огнеупоров для футеровки цементных вращающихся печей необходимо определить факторы, способствующие проникновению цементного расплава и коррозии. Этими факторами являются распределение пор по размерам, химический состав матрицы и распределение в ней элементов. В настоящей работе исследовали микроструктуру исходного и пропитанного цементным расплавом слоев периклазогерцинитовых изделий, изменение состава и распределение элементов в матрице огнеупора в процессе проникновения цементного расплава.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Цементная вращающаяся печь (диаметром 4,8 и длиной 74 м), производящая ежедневно 5000 т цемента, была футерована периклазогерцинитовыми изделиями в зоне обжига (1,8–26 м). Пери-



Рис. 1. Фотография периклазогерцинитового изделия после службы

клазогерцинитовые изделия толщиной 220 мм были изготовлены из оксида магния высокой степени чистоты и спеченного герцинита и обожжены при 1600 °С. Изделия содержали MgO 88,45 %, Al₂O₃ 5,28 % и Fe₂O₃ 4,67 %; их открытая пористость 17 %, кажущаяся плотность 2,93 г/см³, предел прочности при сжатии 62 МПа.

В качестве топлива в печи использовали угольную пыль. Периклазогерцинитовые изделия были удалены из футеровки через 12 мес службы. Образец периклазогерцинитового изделия показан на рис. 1. Изделия были разрезаны посередине. Слой, пропитанный цементным расплавом, оказался очень тонким, примерно 10–20 мм. Был взят образец из исходного (образец А) и пропитанного слоя (образец В). Затем были определены фазовый состав, микроструктура, распределение элементов в матрице и распределение пор по размерам в образцах А и В.

Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре (XRD) марки D8 ADVANCE, («Bruker Corp.»), микроструктуру анализировали на растровом электронном микроскопе (SEM) марки «Quanta200» (FEI, Голландия), оборудованном энергорассеивающим спектрометром (EDS) марки INCA250 («Oxford Instrument», UK), распределение пор по размерам исследовали с помощью автоматического ртутного порозиметра серии AutoPore IV 9500 («Micromeritics Instrument Corp.»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование, проведенное на XRD. Рентгенограммы образцов А и В показаны на рис. 2. Основными фазами образца А являются периклаз, композитная шпинель (Mg_xFe_{1-x})(Fe_yAl_{2-y})O₄ и диопсид (CaO·MgO·SiO₂), образца В — периклаз, композитная шпинель того же состава, силикат дикальция (Ca₂SiO₄) и алюмоферрит (Ca₂Fe_xAl_{2-x}O₅), что указывает на проникновение цементного расплава в периклазогерцинитовое изделие.

Анализ исходного слоя. На рис. 3 показаны SEM-изображение, а также EDS-спектры матрицы образца А. В матрице много пор, причем большая их часть соединена друг с другом. Большинство пор имеют размеры менее 100 мкм. На SEM-изображении видны области темно-серого (область а) и светло-серого цвета (область b). На EDS-спектрах обе области а и b содержат Mg, Fe, Al и O, но количество этих элементов разное; различается также отношение Fe/Al. В области b по сравнению с областью а больше Al и Fe, но отношение Fe/Al гораздо ниже.

Распределение пор по размерам в исходном слое (обра-

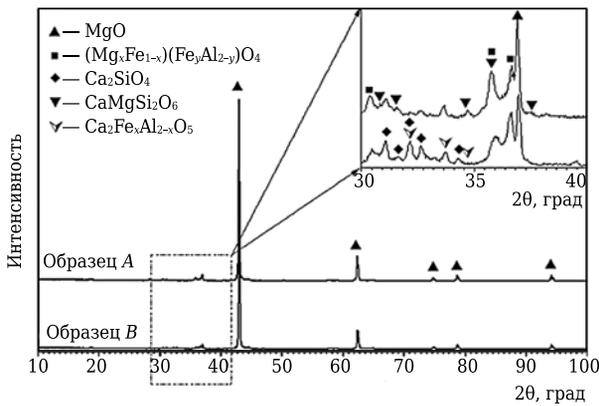


Рис. 2. XRD-рентгенограмма образцов А и В

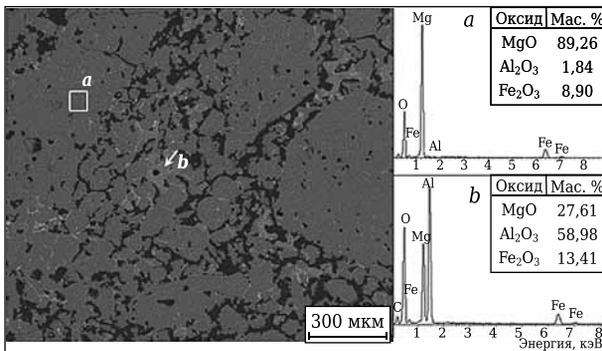


Рис. 3. SEM-изображение и EDS-спектры матрицы образца А в областях а и б

зец А) показано на рис. 4. Несмотря на то что наблюдается некоторое количество больших пор, размеры большей части пор в образце А менее 20 мкм, что согласуется с SEM-изображением (см. рис. 3).

Анализ пропитанного слоя. На рис. 5 показано SEM-изображение образца В. Слой, пропитанный цементным расплавом, плотнее, в нем меньше пор, чем в слое образца А (см. рис. 3). В образце В наблюдаются три типа морфологии: светлосерые области а, белые области б и темные обла-

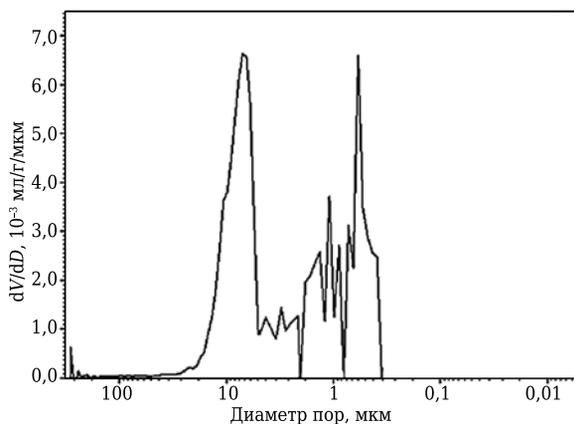


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в образце А

сти с. EDS-спектры указывают на то, что области а и с состоят из Mg, Fe, Al и O, но имеют разное отношение Fe/Al. Область б содержит Ca, Si, Al, Fe и O. С учетом данных XRD-рентгенограмм можно сделать вывод, что в областях а и с имеются шпинели с разным отношением Fe/Al, в то время как участок белого цвета в области б — это Ca₂SiO₄ и Ca₂Fe_xAl_{2-x}O₅, образовавшиеся при проникновении цементного расплава.

На рис. 6 показано распределение пор по размерам в пропитанном слое периклазогерцинитовых изделий (образец В). В этом слое наблюдается несколько крупных пор. Кривая распределения пор по размерам в образце В смещена вправо по сравнению с аналогичной кривой образца А (см. рис. 4) и находится в пределах 1–0,1 мкм; видны поры гораздо меньшего размера, чем в образце А. Таким образом, можно утверждать, что в результате проникновения

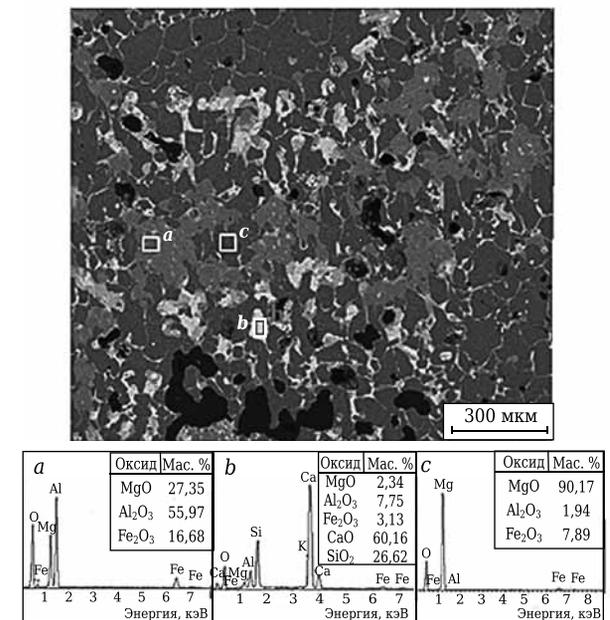


Рис. 5. SEM-изображение и EDS-спектры матрицы образца В в областях а, б и с

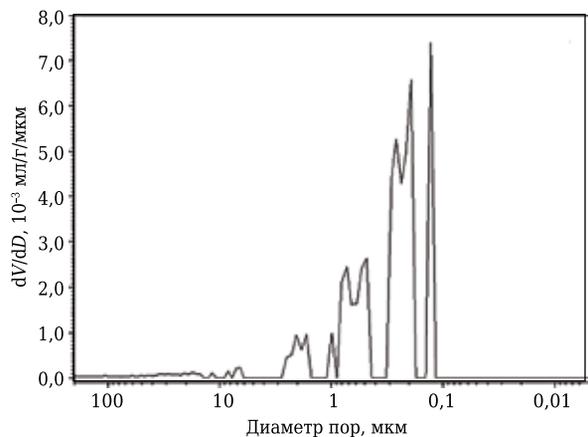


Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в образце В

в огнеупор цементного расплава размер пор уменьшается.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

По сравнению с магнезиальношпинелидными и магнезиальнохромитовыми изделиями периклазогерцинитовые изделия имеют особую структуру, которая дает отличные результаты при эксплуатации в зоне обжига цементной вращающейся печи. В матрице периклазогерцинитовых изделий имеется некоторое количество тонкой фракции герцинита. В процессе спекания Fe²⁺ в герцините превращается в Fe³⁺. При соприкосновении герцинита с тонкомолотой фракцией периклаза происходит диффузия между герцинитом и периклазом, а именно между Fe²⁺ (или Fe³⁺), Al³⁺ и Mg²⁺. Диффузия катионов ускоряет образование композитной шпинели MgAl_{2-x}Fe_xO₄, перемещение некоторых элементов и перестройку структуры матрицы, в результате чего возникает много пор. Большая часть пор соединены друг с другом, хорошо заметны и являются отличительной характеристикой периклазогерцинитовых изделий. По данным [21, 22], пористость магнезиальнохромитовых изделий составляет 17–20 %, причем поры имеют большой размер, обычно в пределах 20–80 мкм, иногда 100–200 мкм. То есть по сравнению с периклазогерцинитовыми изделиями магнезиальнохромитовые имеют более крупные поры.

Поскольку алюмоферрит, образующийся в ходе синтеза цементного клинкера, имеет низкую точку плавления и пониженную вязкость, цементный расплав проникает в огнеупоры. Глубину X проникновения расплава в изделие можно рассчитать по формуле [21]

$$X = \sqrt{\frac{r\sigma \cos\theta}{2\eta}} \tau,$$

где r — радиус пор; σ — поверхностное натяжение расплава; θ — краевой угол смачивания между расплавом и огнеупором (если смачивающаяся способность низкая, то θ > 90°, а cosθ — отрицательная величина); η — вязкость расплава; τ — время.

Судя по формуле, можно сделать вывод, что глубина проникновения цементного расплава в огнеупор напрямую зависит от размеров его пор. Чем меньше размеры пор, тем больше устойчивость к проникновению расплава и тем меньше глубина проникновения. По мере проникновения в огнеупор все большего количества цементного расплава толщина разрушенного слоя увеличивается. Поскольку разрушенный и исходный слой различаются структурой, химическим составом и тепловым расширением, структурные напряжения между двумя слоями возрастают, в результате чего в материале по-

являются трещины и сколы, а это отрицательно влияет на его термостойкость. Глубина проникновения высокотемпературного расплава влияет на термостойкость и срок службы материала, поэтому следует избегать перепадов температур в процессе службы магнезиальнохромитовых изделий, несмотря на то что их химический состав подходит для зоны обжига цементных вращающихся печей.

По сравнению с магнезиальнохромитовыми изделиями периклазогерцинитовые демонстрируют меньшую глубину проникновения цементного расплава, что объясняется структурой пор и изменением таких свойств цементного расплава, как вязкость, поверхностное натяжение и т. д. Поскольку периклазогерцинитовые изделия имеют поры меньшего размера, цементный расплав проникает в изделие, рассеиваясь при этом; другими словами, расплав проникает в микропоры. Таким образом, цементный расплав лучше соприкасается со стенками пор и более активно взаимодействует с ними. Как видно по данным EDS-исследований (см. рис. 3, b), стенки пор состоят главным образом из Mg, Al и небольшого количества Fe. Эти элементы диффундируют в цемент и изменяют состав цементного расплава. Состав слоя, в который проник расплав, показан на рис. 5, c. Наблюдается большое отличие состава пропитанного слоя от состава цементного расплава, образующегося во время спекания (54,8 % CaO, 6,0 % SiO₂, 22,7 % Al₂O₃ и 16,5 % Fe₂O₃); особенно заметно снижение содержания Fe₂O₃. Изменение химического состава обуславливает изменение вязкости и точки плавления.

С помощью программы Factsage была смоделирована вязкость цементного расплава и расплава, проникшего в огнеупор при 1338 °С. Результаты моделирования показали, что вязкость проникшего расплава (2,783 МПа·с) выше, чем вязкость цементного расплава (1,751 МПа·с). Кроме того, по мере увеличения толщины слоя на поверхности изделий наблюдается снижение температуры пропитанного слоя, поэтому вязкость проникшего в огнеупор расплава будет выше 2,783 МПа·с. Таким образом, проникновение расплава в огнеупор с течением времени замедляется. Следовательно, после того как цементный расплав проникает в изделие, некоторые компоненты изделия растворяются в нем, изменяют его состав и увеличивают вязкость, повышая при этом коррозионную стойкость огнеупора. Это означает, что снижение размеров пор в периклазогерцинитовых изделиях и изменение состава расплава, проникающего в изделия, уменьшают глубину проникновения, переносят поверхность раздела фаз между слоем, в который проник расплав, и разрушенным слоем ближе к рабочей поверхности изделий, а также повышает температуру разрушенного слоя. Повышение темпе-

ратуры разрушенного слоя способствует внедрению некоторого количества жидкости, которая гасит структурные напряжения и тепловую нагрузку. Таким образом, можно утверждать, что периклазогерцинитовые изделия хорошо выдерживают термоудары и обладают высокой стойкостью к растрескиванию и отслаиванию. Эти свойства гарантируют структуру изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования отслуживших периклазогерцинитовых изделий, которыми была футерована зона обжига цементной вращающейся печи, показали, что благодаря присут-

ствию герцинита происходит взаимная катионная диффузия между герцинитом и периклазом, в результате чего уменьшается размер пор в изделиях и улучшается их стойкость к проникновению цементного расплава. При снижении размеров пор проникающий расплав более активно взаимодействует со стенками пор. Присутствующие в матрице изделия соединения MgO и Al₂O₃ растворяются в цементном расплаве, что улучшает высокотемпературные свойства проникающего расплава, снижает глубину проникновения и замедляет образование разрушенного слоя. Благодаря структуре пор и химическому составу периклазогерцинитовые изделия приобретают отличную термостойкость.

Библиографический список

- Mujumdar, K. S.** Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler / *K. S. Mujumdar, K. V. Ganesh, S. B. Kulkarni* [et al.] // *Chem. Eng. Sci.* — 2007. — Vol. 62, № 9. — P. 2590–2607.
- Stadler, K. S.** Model predictive control of a rotary cement kiln / *K. S. Stadler, J. Poland, E. Gallestey* // *Control. Eng. Pract.* — 2011. — Vol. 19, № 1. — P. 1–9.
- Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite–magnesia–calcium zirconate refractory mixtures / *J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez* [et al.] // *Mater. Charact.* — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.
- Kim, D. H.** The high-temperature properties of basic bricks for cement kilns with Fe₂O₃ bearing magnesia clinker / *D. H. Kim, C. J. Uym, S. J. Lee* // *Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'2003)*. — 2003. — P. 47–50.
- Shubin, V. I.** Design and service conditions of the refractory lining for rotary kiln / *V. I. Shubin* // *Refract. Ind. Ceram* — 2001. — Vol. 42, № 3. — P. 130–136.
- Shubin, V. I.** Mechanical effects on the lining of rotary cement kilns / *V. I. Shubin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 5. — P. 245–250.
- Obregón, Á.** MgO–CaZrO₃-based refractories for cement kilns / *Á. Obregón, J. L. R. Galicia, J. L. Cuevas* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 1. — P. 61–74.
- Wajdowicz, A. A.** Correlation of basic refractory brick development with the evolution of cement industrial kilns / *A. A. Wajdowicz* // *Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'93)*. — 1993. — P. 173–270.
- Liu, G. P.** Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / *G. P. Liu, N. Li, W. Yan* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 6. — P. 8149–8155.
- Bartha, P.** Present state of the refractory linings for cement kilns / *P. Bartha, H. J. Klischat* // *CN. Refract.* — 1999. — Vol. 6, № 3. — P. 31–39.
- Buchebner, G.** Magnesia-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory / *G. Buchebner, T. Molinaria, H. Harmuth* // *Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories (UNITECR'99)*. — 1999. — P. 201–203.
- Imai, K.** Influence of Alkali Salt on Magnesia-Spinel Bricks for Cement Kiln / *K. Imai, H. Kusunose, I. Kenmochi* [et al.] // *Taikabutsu Overseas.* — 1998. — № 2. — P. 94, 95.
- Liu, H. L.** Development of magnesia-hercynite brick for burning zone of cement rotary kiln / *H. L. Liu, J. P. Shen, X. Z. Liu* [et al.] // *Refractories.* — 2004. — Vol. 38, № 6. — P. 414–416.
- Contreras, J. E.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / *J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez* [et al.] // *Mater. Charact.* — 2005. — Vol. 54, № 11. — P. 354–359.
- Botta, P. M.** Mechanochemical synthesis of hercynite / *P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. P. López* // *Mater. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 76, № 1. — P. 104–109.
- Pithawalla, Y. B.** Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles / *Y. B. Pithawalla, M. S. El Shall, S. C. Deevi* // *Intermetallics.* — 2000. — Vol. 8, №9. — P. 1225–1231.
- Nievoll, J.** Performance of Magnesia Hercynite Bricks in Large Chinese Cement Rotary Kilns / *J. Nievoll, Z. Guo, S. Shi* // *RHI Bull.* — 2006. — № 3. — P. 15–17.
- Wang, J. Z.** Refractories for Cement Kilns / *J. Z. Wang, D. F. Zeng.* — Beijing : Chemical Industry Press, 2011.
- Goto, K.** Chromite in Refractories / *K. Goto* // *Taikabutsu Overseas.* — 1997. — Vol. 47, № 4. — P. 223–229.
- Yun, S. N.** Wear of magnesia-chrome brick used in burning zone of dry-process cement rotary kiln / *S. N. Yun, D. Y. Zhang, R. H. Yu* [et al.] // *Refractories.* — 2004. — Vol. 38, № 4. — P. 238–241.
- Jiang, M. X.** The isothermal penetration of slags into refractories / *M. X. Jiang, Z. Y. Chen* // *J. Chin. Ceram. Soc.* — 1990. — Vol. 18, № 3. — P. 256–261.
- Song, X.** Study on broken MgO–Cr₂O₃ brick / *X. Song, F. Y. Wang* // *Phy. Examination. Test.* — 2008. — Vol. 26, № 3. — P. 14–17. ■

Получено 07.09.15

© Дзюнь-хун Чэнь, Мин-вэй Янь, Дун-фан Лиу, Пэн Цзян, Бинь Ли, Изя-линь Сунь, 2016 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиева
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2016 г.

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко¹ (✉), В. В. Повшук¹, Е. Е. Старолат¹,
К. Т. Н. О. Н. Борисенко²

¹ *Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина*

² *Харьковский национальный экономический университет,
г. Харьков, Украина*

УДК 666.762.32.022.69.017:620.169.1

СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ С РАЗНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ГРАФИТА В ШИХТЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИКАТОРОВ ЖИДКОЙ ФФС И ГРАФИТА

Представлены результаты исследования влияния введения в шихту периклазоуглеродистых (ПУ) огнеупоров на основе плавленного периклаза с разным количеством графита модифицированных ФФС и графита. Для модифицирования ФФС использовали ЭТС-40, для модифицирования графита – золь на основе гидролизата из ЭТС-40 и 20 %-ного раствора NiCl₂. Предложены технологическая схема изготовления ПУ-огнеупоров с комплексным модифицированием компонентов, а также состав шихты с 15–20 % графита, показавшей достаточно высокую шлакоустойчивость.

Ключевые слова: ПУ-огнеупоры, технологическая схема, модифицирование, фенолоформальдегидная смола (ФФС), графит, шлакоустойчивость.

Периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры за последние годы получили широкое распространение. Ведущая роль в разработке, изготовлении и применении ПУ-материалов принадлежит японским фирмам «Kyushu Refractories Co. Ltd», «Shinagava Refractories Co. Ltd» и «Kurosaki Refractories Co. Ltd». Кроме того, разрабатывают составы, технологии, изучают свойства, анализируют практическое применение австрийские фирмы «Radex» и «Veitscher Magnesitwerke AG», объединенные в настоящее время в фирму «Veitsch-Radex», а также фирмы «Didier-Werke AG» (Германия), «Steetley Refractories» и «GR-Stein Refractories» (Англия), «Nuova Sirma» (Италия), «Dewis Refractories» и «General Refractories» (США), «Mayerton Refractories» (Китай), Группа «Магнезит» (Россия). Информации о создании и использовании комплексных антиоксидантов не обнаружено.

Металлурги Украины используют в основном импортные огнеупоры, так как отечественное производство ПУ-огнеупоров маломощное из-за отсутствия местного магнезиального сырья. Но в Украине небезуспешно занимаются разработкой и производством как фенолоформальдегидных смол (ФФС), так и ПУ-огнеупоров с их использованием.

В черной металлургии футеровки состава MgO–C на углеродистой связке отличаются высокой эффективностью, имеют высокие показатели механических, термических и химических свойств. Это позволяет использовать ПУ-огнеупоры для футеровки конвертеров, элект-

рических дуговых печей и сталеразливочных ковшей [1–3], в процессах ковшевой металлургии из-за совместимости со шлаками низкой и высокой основности для футеровки шлакового пояса металлургических агрегатов [4, 5]. В зоне шлакового пояса происходит интенсивное изнашивание футеровки вследствие химического взаимодействия шлаков с огнеупором, поэтому в этой зоне используют ПУ-огнеупоры на основе плавленного или спеченного периклаза, а не магнезита, причем с малым количеством в шихте графита.

В кислородных конвертерах, в которых выплавляется более 72 % мирового производства стали, рабочий слой футеровки выполняют из ПУ-огнеупоров. При этом для разных зон футеровки используют разное количество графита, повышающего шлакоустойчивость огнеупора при одновременном ухудшении его свойств из-за окисления углерода кислородом. Футеровка разных зон конвертера может быть представлена следующим образом:

- зона загрузки, которая подвергается значительным механическим нагрузкам при высокой температуре, футеруется изделиями из плавленного периклаза чистотой не менее 98 % MgO с содержанием 5–12 % графита;
- в зоне верхнего конуса применяют материалы на основе плавленного периклаза из сырья, содержащего 96–97 % MgO и 10–12 % графита;
- зона цапф, которая наименее защищена шлаковым гарнисажем и интенсивно подвергается окислению и эрозии, футеруется ПУ-огнеупорами, содержащими 14–18 % графита;
- футеровка сливной части и зоны ванны металла выполняется из близких по составу мате-



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru

риалов на основе плавленного периклаза с 96–97 % MgO и содержанием графита до 14 %;

- рабочий слой футеровки дна выполняется обычно из огнеупоров на основе спеченного периклаза с 10–12 % графита;

- зона загрузки шлака выполняется из ПУ-огнеупоров, содержащих до 22 % графита;

- шлаковая зона, которая подвергается значительному окислению, футеруется ПУ-огнеупорами с незначительным содержанием углерода (до 3 %);

- зона сталевыпускного отверстия футеруется ПУ-огнеупорами с 15–20 % графита.

Окисление графита ухудшает эксплуатационные свойства ПУ-изделий, снижает срок службы футеровки агрегата. Разработка и опробование новых антиоксидантов [6, 7] для защиты ПУ-огнеупоров от окисления, изучение влияния антиоксидантов на окисление ПУ-материала с разным количеством графита в шихте представляет большой практический интерес.

Разработана технология производства ПУ-огнеупоров с высокой стойкостью к окислению и воздействию шлака с применением антиоксиданта Al и ФФС, модифицированной элементоорганическими веществами кремния, что позволило улучшить физико-механические свойства огнеупора за счет образования самоармированной нанопропрочненной углеродистой связки при коксовании модифицированной смолы. При этом из образовавшегося органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n$ в углеродистой матрице связующего синтезируются наночастицы SiC [8]. Для улучшения формовочных свойств масс ПУ-огнеупоров на ФФС первоначально было предложено [9] жидкую ФФС модифицировать ТЭОС или ЭТС-32. Модифицирование позволяло улучшить формовочные свойства масс благодаря повышению текучести жидкой ФФС при модифицировании кремнийорганикой в связи с «прививкой» ее молекул к поверхности ФФС [10]. После термообработки скокованной углеродистой связки из ФФС, модифицированной элементоорганическим веществом, в том числе ТЭОС или ЭТС, в процессе службы огнеупора начиная с 1000 °C образуется β -SiC (рис. 1), который также является антиоксидантом.

При создании комплексного антиоксиданта Al- β -SiC-Ni (NiO) кроме ЭТС в состав ПУ-огнеупора дополнительно вводили модификатор графита в виде золь-гель композиции, полученной путем гидролиза ЭТС-40 [11] раствором неорганической соли NiCl₂. Использование разных неорганических солей при гидролизе идентично. Как видно из рис. 1, б, синтезированный SiC сохраняется в процессе термообработки безобжигового ПУ-огнеупора и будет выполнять роль антиоксиданта в процессе службы футеровки из этого материала.

Материал состава MgO-C, созданный на основе периклаза, углерода и ФФС, модифициро-

ванной ТЭОС, после термообработки при 180 °C обладает высокими прочностными характеристиками. Упрочнение происходит за счет самоармирования скокованной углеродистой связки MgO-C-композиции наночастицами β -SiC. Синтезирующиеся в процессе службы огнеупора наночастицы β -SiC из модифицированной ФФС обеспечивают также увеличение высокотемпературной прочности и шлакоустойчивости материала, уменьшают окисление благодаря присутствию в нем дополнительного антиоксиданта в виде наночастиц SiC. Шлак не смачивает образующуюся на контакте с ним пленку, армированную наночастицами. Самый большой эффект модифицирования ФФС — создание несмачивающейся пленки на поверхности футеровки из разработанного материала. Введение в состав шихты ПУ-огнеупоров различных антиоксидантов повышает их эффективность именно при использовании модифицированной ФФС. Однако важно найти способ введения дополнительных антиоксидантов, например прекурсоров никеля, в шихту для нанесения на поверхность графита, так как снижение окисления ПУ-огнеупоров в службе все еще остается важной проблемой.

Известно, что действие основного антиоксиданта усиливается при его совместном введении с другими антиоксидантами. Предложено [12, 13] создать комплексный антиоксидант из разных прекурсоров никельсодержащего компонента вместе с золь-гель

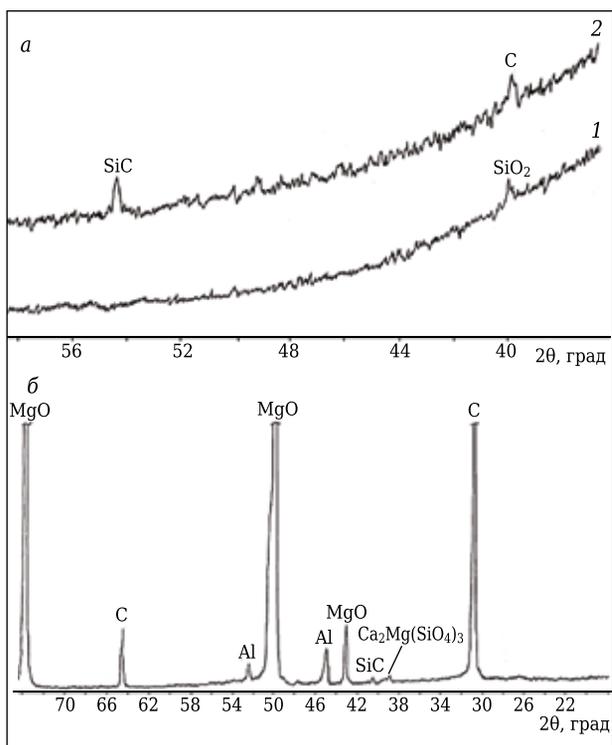


Рис. 1. Рентгенограммы ФФС, модифицированной ЭТС-40 (а), после термообработки при 180–200 (1) и 1000 °C (2), и шихты ПУ-огнеупоров после обжига на воздухе при 1000 °C (б)

композицией. В качестве прекурсоров опробованы неорганические и органические соли никеля.

В настоящей статье приведены результаты исследования влияния количества графита в шихте ПУ-огнеупоров на модифицирование графита золь-гель композицией с неорганическими солями никеля. Установлено, что соляная и серная соли никеля

идентично влияют не только на гидролиз этилсиликата, но и на свойства образцов, изготовленных с использованием графита, модифицированного золь-гель композициями с этими солями никеля. Для модифицирования графита предложено использовать смеси гидролизата ЭТС-40 + неорганическая соль никеля в количестве 0,25–1,75 %.

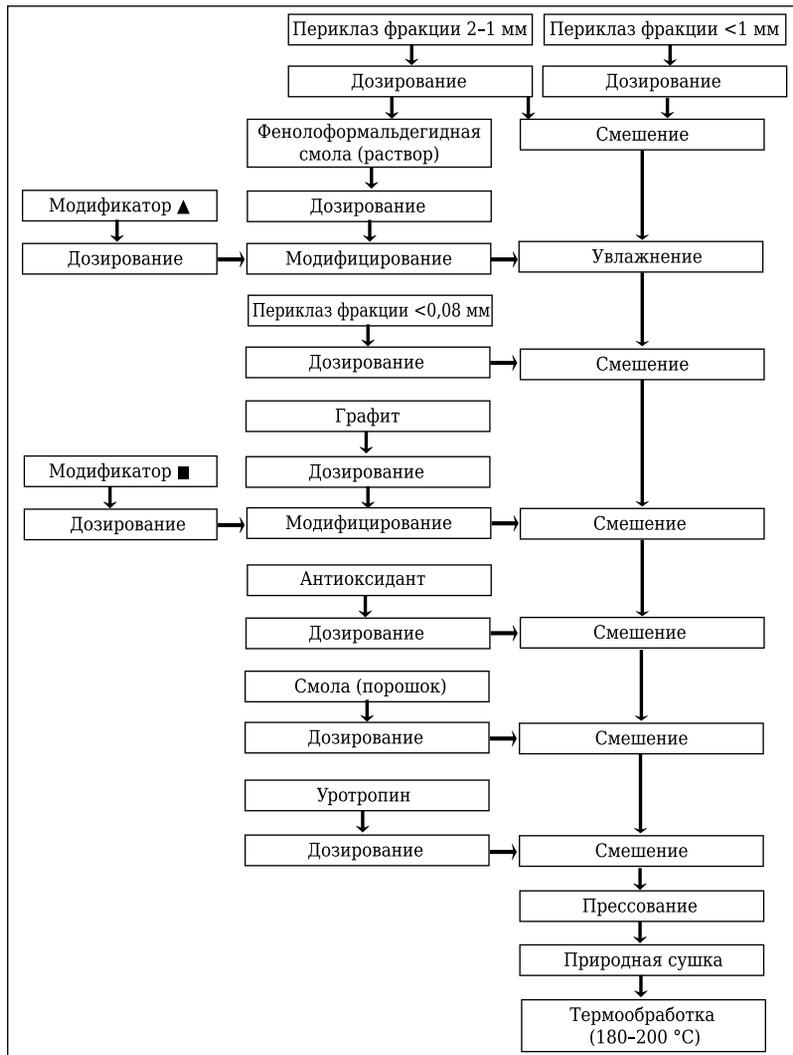


Рис. 2. Технологическая схема производства ПУ-огнеупоров с модифицирующими добавками ЭТС-40 (▲) и ЭТС-40/80 + неорганическая соль никеля (■)

Исследовали влияние количества графита в шихте ПУ-огнеупоров на их физико-механические свойства и шлакоустойчивость. Для изготовления образцов ПУ-огнеупоров использовали плавный периклаз и добавку чешуйчатого графита в количестве от 5 до 20 %. Технологическая схема изготовления ПУ-образцов показана на рис. 2. Свойства ПУ-образцов с графитом, модифицированным разным количеством золь-гель композиции с никельсодержащим неорганическим прекурсором, термообработанных при 180 °C, приведены в табл. 1, а после термообработки при 1400 °C — в табл. 2.

При увеличении содержания графита в ПУ-образцах предел прочности при сжатии как скокованных при 180 °C, так и термообработанных при 1400 °C образцов уменьшается. Содержание графита влияет на открытую пористость и кажущуюся плотность образцов в меньшей степени, чем на их прочность. Более высокие показатели физико-механических свойств наблюдаются в образцах, содержащих графит, модифицированный 1,75 % ЭТС-40/80 (рис. 3). Более высокую прочность имеют образцы с содержанием 0,25 и 1,75 % никельсодержащего модификатора графита при его наименьшем содержании 5 % независимо от температуры термообработки. По-

Таблица 1. Свойства ПУ-образцов, термообработанных при 180 °C, с разным содержанием модификатора графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂)

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см ³		
	σ_1	σ_2	σ_{cp}	Π_1	Π_2	Π_{cp}	ρ_1	ρ_2	ρ_{cp}
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 0,25 %</i>									
1	34,0	29,0	31,5	14,8	15,1	14,95	2,72	2,69	2,71
2	25,0	21,0	23,0	13,8	13,3	13,55	2,68	2,65	2,67
3	22,0	22,0	22,0	15,1	13,5	14,3	2,61	2,67	2,64
4	21,0	21,0	21,0	12,5	12,7	12,6	2,62	2,63	2,625
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 1,75 %</i>									
5	40,0	39,0	39,5	14,0	13,7	13,85	2,71	2,72	2,72
6	27,0	26,0	26,5	13,3	13,8	13,55	2,66	2,66	2,66
7	20,0	17,0	18,5	13,7	14,2	13,95	2,65	2,64	2,645
8	20,0	20,0	20,0	12,3	12,6	12,45	2,63	2,62	2,625

Таблица 2. Свойства ПУ-образцов, термообработанных при 1400 °С, с разным содержанием модификатора графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂)

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			Открытая пористость, %			Кажущаяся плотность, г/см ³		
	σ_1	σ_2	σ_{cp}	Π_1	Π_2	Π_{cp}	ρ_1	ρ_2	ρ_{cp}
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 0,25 %</i>									
1	10,0	11,0	10,5	22,3	22,9	22,6	2,64	2,61	2,63
2	8,0	8,0	8,0	24,0	22,7	23,35	2,57	2,59	2,58
3	9,0	8,0	8,5	23,0	23,0	23,0	2,53	2,55	2,54
4	10,0	9,0	9,5	22,0	22,0	22,0	2,56	2,56	2,56
<i>Образцы с содержанием ЭТС-40/80 1,75 %</i>									
5	14,0	15,0	14,5	22,2	22,9	22,55	2,64	2,62	2,63
6	9,0	9,0	9,0	23,6	24,2	23,9	2,57	2,55	2,56
7	9,0	8,0	8,5	21,0	22,2	21,6	2,57	2,56	2,565
8	11,0	10,0	10,5	22,3	22,2	22,25	2,54	2,55	2,545

сле термообработки при 1400 °С более высокие показатели прочности у образцов с 15–20 % графита.

Была исследована шлакоустойчивость ПУ-образцов с разным содержанием в шихте модифицированного графита. В образцах по центру были сделаны отверстия, в которые был засыпан основной шлак следующего состава, мас. %: SiO₂ 38,63, Al₂O₃ 7,54, CaO 46,84, MgO 4,46, MnO 0,31, FeO 0,37, S 1,85; CaO/SiO₂ = 1,21. Образцы были термообработаны при 1400 °С и после охлаждения разрезаны перпендикулярно поверхности контакта огнеупор – шлак (рис. 4). При содержании модифицирующей добавки золь + NiCl₂ 0,25 % наибольшая шлакоустойчивость у образца с 10 %

графита в шихте, при содержании 1,75 % модифицирующей добавки — у образца с 20 % графита.

Следовательно, при использовании неорганической соли для создания комплексного антиоксиданта Al-β-SiC-Ni (NiO) совместно с золом в шихту вводится очень малое количество никельсодержащего прекурсора антиоксиданта никеля. Установлено, что с увеличением количества графита в составе ПУ-огнеупоров для повышения их шлакоустойчивости желательнее использовать большее количество модифицирующей добавки золь + NiCl₂. У всех образцов наблюдается одинаковое незначительное проникновение шлака в огнеупор, приблизительно на 1–2 мм. Шлак во всех образцах остается на поверхности отверстия в виде спеченного конгломерата. Установлено, что с увеличением в шихте количества графита, модифицированного золом с неорганической солью никеля, уменьшения проникновения шлака в огнеупор не наблюдается, так как уплотнения углеродистой связки при использовании золя с неорганическими солями не происходит. При модифицировании графита чистым золом пористость ПУ-материала после термообработки при 180 °С достигает 9,9 % [13], что ниже, чем при использовании золя с неорганической солью, что надо учитывать при выборе рационального метода защиты от окисления.

Для футеровки, например, выпускного отверстия конвертера можно рекомендовать шихту с со-

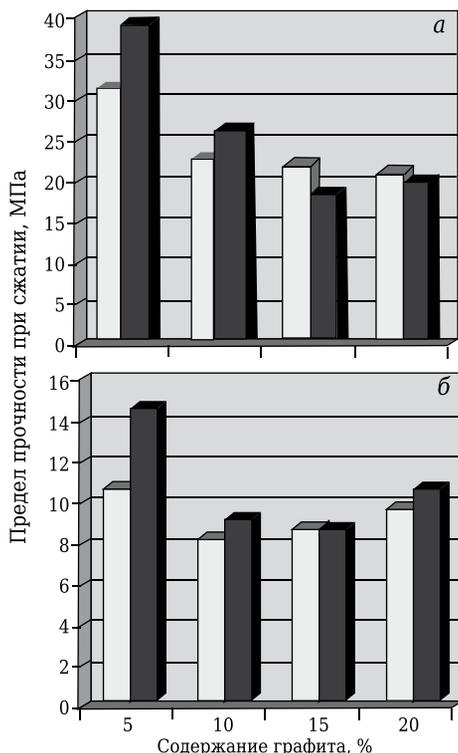


Рис. 3. Предел прочности при сжатии ПУ-образцов с разным содержанием в шихте графита и его никельсодержащего модификатора после термообработки при 180 (а) и 1400 °С (б): □ — количество модификатора 0,25 %; ■ — то же 1,75 %

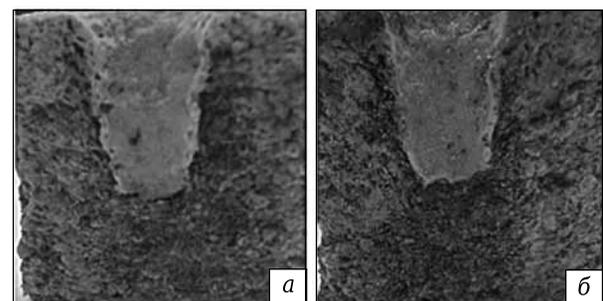


Рис. 4. Шлакоустойчивость ПУ-образцов с модификатором графита ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl₂) в количестве 0,25 (а) и 1,75 % (б) при содержании графита в шихте 10 (а) и 20 мас. % (б)

держанием графита 15–20 %, модифицированного 1,75 % ЭТС-40/80 (с 20 %-ным раствором NiCl_2), при введении жидкой ФФС, модифицированной 1,0–1,5 % ЭТС-40, при использовании вместе с 1–2 % антиоксиданта Al. Состав шихты, мас. %, приведен ниже:

Плавленый периклаз (2–1, <1 и <0,08 мм).....	100
Добавки (сверх 100 %):	
Al (пудра).....	1–2
уротропин.....	0,3
ФФС:	
жидкая.....	4,0
порошкообразная.....	2,0
модификатор:	
ФФС (ЭТС-40).....	1,0–1,5
графита (ЭТС-40/80 с раствором NiCl_2).....	1,75
графит.....	15,0–20,0

Свойства и шлакоустойчивость огнеупора из такой шихты соответствуют требованиям.

Таким образом, при использовании неорганической соли для создания комплексного антиок-

сиданта Al– β -SiC–Ni (NiO) вводили незначительное количество добавки никельсодержащего прекурсора антиоксиданта никеля совместно с золом. Установлено, что с увеличением количества графита для повышения шлакоустойчивости ПУ-огнеупоров желательнее использовать большее количество модифицирующей добавки золь + NiCl_2 . При использовании разного количества графита в шихте ПУ-огнеупоров при модифицировании ФФС 1,0–1,5 % ЭТС-40 и графита добавкой золь + NiCl_2 получены материалы пористостью не менее 12,5 %, которая увеличивается при нагревании до 1400 °С из-за окисления графита до 21,6–22,3 % независимо от его количества в шихте и содержания никельсодержащего прекурсора антиоксиданта в виде неорганической соли в золе. Несмотря на это, шлакоустойчивость образцов с 10 и 15–20 % графита в шихте достаточно высокая, проникновение шлака в материал не превышало 1–2 мкм при испытании в течение 2 ч.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
2. **Мальков, М. А.** Огнеупоры для черной металлургии / М. А. Мальков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 10. — С. 39–41.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
5. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.
6. **Варламова, Г. В.** Использование антиоксидантов в составе магнезиальных углеродсодержащих огнеупорных материалов / Г. В. Варламова, Г. А. Лысова, С. И. Боровик // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. — 2005. — № 2 (42). — С. 137–145.
7. **Очагова, И. Г.** Влияние антиоксидантов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1997. — № 2. — С. 146–152.
8. **Семченко, Г. Д.** Синтез β -SiC из органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n-\text{C}$ в процессе службы периклазоуглеродистых огнеупоров на модифицированной кремнийорганикой фенолформальдегидной смоле / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье : тез. докл. XXIII междунар. науч.-практ. конф., 20–22 мая 2015 г., Харьков. — Харьков : Планета-Принт, 2013. — С. 212.

9. **Семченко, Г. Д.** Создание нанореакторов для синтеза наноразмерных бескислородных соединений / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, О. Н. Борисенко [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». — 2008. — № 38. — С. 162–166.
10. **Слепченко, О. Н.** Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко, Т. В. Соловей, А. А. Майборода // Вісник НТУ «ХПІ». — 2005. — № 27. — С. 51–56.
11. **Борисенко, О. Н.** Влияние солей никеля на процессы гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / О. Н. Борисенко // Сб. науч. работ ПАТ «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — 2011. — № 111. — С. 47–51.
12. **Бражник, Д. А.** Моделирование фазовых реакций в системе Mg–Ni–C–O при разработке периклазоуглеродистых материалов / Д. А. Бражник, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье : тез. докл. XXIII междунар. науч.-практ. конф., 20–22 мая 2015 г., Харьков. — Харьков : Планета-Принт, 2015. — С. 202.
13. **Семченко, Г. Д.** Периклазоуглеродистые материалы повышенной стойкости к окислению и действию шлака / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. В 2 ч. Ч. 1. — Улан-Удэ : БНЦ СО РАН, 2015. — С. 237, 238. ■

Получено 01.04.16

© Г. Д. Семченко, В. В. Повшук,
Е. Е. Старолат, О. Н. Борисенко, 2016 г.

С. Г. Каризанги (✉), А. Немати, А. Шахраки

Шарифский университет технологии, отделение материаловедения
и инжиниринга, г. Тегеран, Иран

УДК 666.762.32+666.762.62].017:532.934(55)

ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВКИ Fe_2O_3 НА ПЛОТНОСТЬ И СТОЙКОСТЬ К ГИДРАТАЦИИ $MgO-CaO$ -ОГНЕУПОРОВ

Исследовано влияние нанодобавки Fe_2O_3 на уплотнение и стойкость к гидратации $MgO-CaO$ -огнеупоров. Нанодобавку Fe_2O_3 вводили в состав образцов $MgO-CaO$ -огнеупоров в количестве 2, 4, 6 и 8 мас. %. Стойкость к гидратации определяли по изменению массы образцов через 72 ч при 25 °С и относительной влажности 95 %. Результаты показали, что при увеличении количества нанодобавки Fe_2O_3 до 8 мас. % кажущаяся плотность образцов возрастала до 3,14 г/см³, а открытая пористость снижалась на 8,20 %. У образца без нанодобавки увеличение массы через 72 ч составило 1,68 %, а затем резко снизилось до 1,27 % при увеличении количества нанодобавки Fe_2O_3 . Нанодобавка Fe_2O_3 обусловила образование некоторых легкоплавких фаз, таких как C_2F ($2CaO \cdot Fe_2O_3$), CF ($CaO \cdot Fe_2O_3$) и C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$). Образовавшиеся легкоплавкие фазы распределяются вокруг зерен CaO и MgO и, таким образом, способствуют уплотнению $MgO-CaO$ -огнеупоров.

Ключевые слова: $MgO-CaO$ -огнеупоры, гидратация, уплотнение, нанодобавка Fe_2O_3 , жидкая фаза.

ВВЕДЕНИЕ

Система $MgO-CaO$ (рис. 1) характеризуется высокими температурами ликвидуса и солидуса по всему диапазону 100 % MgO – 100 % CaO , поскольку эвтектическая точка в двойной системе $CaO-MgO$ находится на уровне 2370 °С [1]. $MgO-CaO$ -огнеупоры считаются разновидностью бесхромовых огнеупоров, подходящих для использования взамен $MgO-Cr_2O_3$ -огнеупоров [2], и широко применяются в цементных вращающихся печах и сталеразливочных ковшах благодаря высокой температуре плавления [1–5], отличной термостойкости [2, 4] и хорошей стойкости к воздействию основных шлаков [1]. Кроме того, $MgO-CaO$ -огнеупоры хорошо удаляют примеси из расплавленной стали, поэтому являются одними из самых эффективных огнеупоров для производства чистых марок стали [3, 6]. В последние годы вместе с ужесточением требований по чистоте расплавленной стали растет озабоченность защитой окружающей среды и нехваткой сырьевых ресурсов, поэтому $MgO-CaO$ -материалы стали одними из самых привлекательных благодаря низкой стоимости и наличию больших запасов сырья для их производства [4].

Однако применение $MgO-CaO$ -огнеупоров ограничивается их низкой стойкостью к гидратации [4, 7–11], поскольку присутствующая в них свободная известь способна легко вступать

в реакцию с водой [8–10]. Стойкость к гидратации материалов, содержащих свободную известь, можно увеличить путем их обработки в атмосфере CO_2 , в результате чего на поверхности CaO образуется плотный слой, который защищает зерна CaO от гидратации [9]. Снизить гидратацию можно также введением в состав $MgO-CaO$ -огнеупоров добавки оксидов металлов, таких как Fe_2O_3 [1, 12], CuO [13], SiO_2 [1] и V_2O_5 [14], которые вступают в реакцию с известью с образованием легкоплавкой фазы, или введением добавки ZrO_2 [3, 5] для образования стойких тугоплавких соединений с CaO . Однако возникающие при этом жидкоплавкие фазы значительно снижают огнеупорность и шлакоустойчивость таких огнеупоров [1, 11–14]. Стойкость $MgO-CaO$ -огнеупоров к гидратации можно также улучшить с помощью карбонизации поверхности и покрытий из фосфата [9].

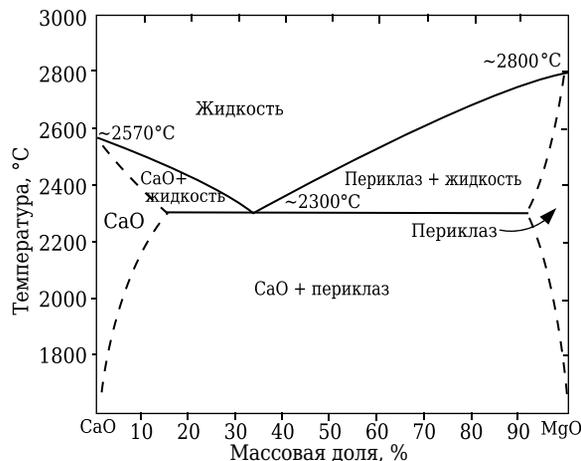


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $MgO-CaO$

✉
С. Г. Каризанги
E-mail: salman.gh1367@gmail.com

Сообщается [1, 7, 11], что добавка Fe₂O₃ способна улучшить свойства MgO–CaO-огнеупоров, однако снижает их огнеупорность. Следовательно, необходимо уменьшить количество добавки Fe₂O₃. В последние годы в огнеупорной промышленности начали применять нанотехнологии. Стойкость огнеупоров значительно улучшилась благодаря высокой удельной поверхности и хорошей дисперсии наночастиц в структуре огнеупора, а также способности их вступать в реакции [5]. Цель настоящей работы — исследование влияния нанодобавки Fe₂O₃ на плотность и гидратационную стойкость MgO–CaO-огнеупоров. Следует отметить, что исследование проводили с применением очень малого количества добавки Fe₂O₃, что стало возможным благодаря использованию нанотехнологий.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав исходных материалов (доломит и оксид магния) приведен в табл. 1. В состав шихты для опытных образцов входили 35 мас. % CaO и 2, 4, 6 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃. Химический состав нанодобавки Fe₂O₃ (~85 нм), мас. %: P₂O₅ 0,17, K₂O 0,16, MnO 0,14, Fe₂O₃ 98,99, Na₂O 0,17, CaO 0,19, MgO 0,18. Исходные компоненты перемешивали, а затем прессовали в брикеты под давлением 90 МПа. Брикеты сушили при (110±5) °C в течение 24 ч и спекали при 1650 °C в течение 3 ч. Спекание проводили в электропечи при скорости нагрева 5 °C/мин до 1100 °C, а затем при скорости нагрева 3 °C/мин до окончательной температуры спекания.

Кажущуюся плотность *BD* и открытую пористость *AP* образцов определяли по закону Архимеда в ксилоловой среде. Для оценки стойкости к гидратации каждый образец измельчали до прохода через сито № 40 (~425 мкм). После взвешивания образец помещали в чашку Петри, а затем в камеру при 25 °C и относительной влажности 95 %. Далее образцы взвешивали несколько раз. Стойкость к гидратации определяли по уравнению

$$\text{Стойкость к гидратации} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100,$$

где *M*₂ — масса образца после теста на гидратацию; *M*₁ — масса исходного образца.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (SEM, Cambridge, S360), совмещенного с рентгеновским энергодисперсионным спектроме-

тром (EDS) марки 5480 IXRF. Фазовый анализ спеченного продукта осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра (XDR) марки «Jeol-8030», Cu K_α-излучение, 25 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уплотнение

На рис. 2 показано влияние нанодобавки Fe₂O₃ на *BD* и *AP* образцов, спеченных при 1650 °C в течение 3 ч. Замечено, что *BD* увеличивалась постепенно, а *AP* снижалась по мере увеличения количества нанодобавки Fe₂O₃; при достижении этого количества 8 мас. % *BD* увеличивалась до 3,14 г/см³, а *AP* снижалась до 8,20 %. Это означает, что нанодобавка Fe₂O₃ способствует спеканию и уплотнению образцов MgO–CaO-огнеупоров. Кроме того, нанодобавка Fe₂O₃ обеспечивает спекание CaO–MgO-материалов благодаря образованию некоторых жидкоплавких фаз, таких как C₂F, CF и C₃A, что облегчает перенос массы через них.

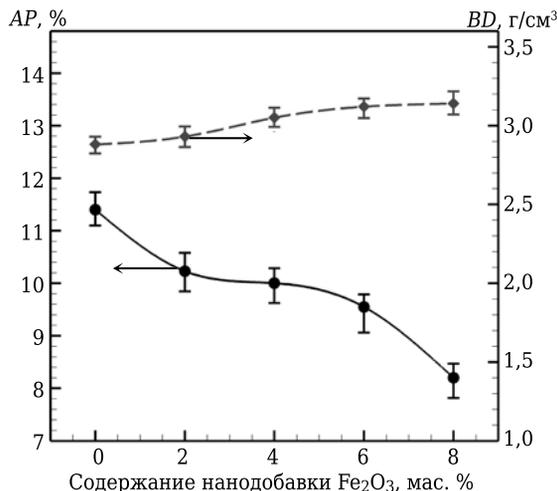


Рис. 2. Влияние количества нанодобавки Fe₂O₃ на *AP* и *BD* образцов MgO–CaO-огнеупоров

Фазовый состав и микроструктура

На рис. 3 показаны рентгенограммы образцов без добавки, с 2 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃. В образце без добавки MgO и CaO являются основными кристаллическими фазами. В образцах с 2 и 8 мас. % нанодобавки Fe₂O₃ обнаружены следующие кристаллические фазы: MgO, CaO, C₂F, Ca₃A и CAF; CaO вступил в реакцию с нанодобавкой Fe₂O₃ с образованием C₂F, Ca₃A и CAF с низкой температурой плавления (<1450 °C) [1].

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, мас. %

P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Δ <i>m</i> _{дрк}
Оксид магния								
0,15	0,45	0,20	0,80	0,60	1,60	2,70	93,20	0,30
Доломит								
0,18	–	0,20	0,70	0,60	8,20	55,48	34,20	0,44

Фазы C_2F и Ca_3A при температуре спекания $1650\text{ }^\circ\text{C}$ находятся в расплавленном состоянии и являются источником образования стеклофазы в структуре огнеупора. При наличии нанодобавки Fe_2O_3 в MgO – CaO -огнеупора выше $1500\text{ }^\circ\text{C}$ по границам зерен образуется жидкая фаза; это способствует спеканию материала [6]. Увеличение содержания нанодобавки обуславливает образование большего количества жидких фаз между зернами. Следовательно, увеличивается смачиваемость зерен и, соответственно, происходит рост зерен в результате растворения и осаждения. Количество стеклофазы увеличивается по мере роста концентрации добавки.

На рис. 4 показана типичная микроструктура поверхности излома образцов с разным содержанием нанодобавки Fe_2O_3 . В образце без добавки много пор (точка *D*). На границах зерен и в тройной точке фазовой диаграммы кроме зерен MgO (темно-серый цвет) и CaO (светло-серый) наблюдается некоторое количество легкоплавких фаз (точка *C*) как следствие присутствия примесей в исходных материалах (см. рис. 4, *a*). При исследовании образцов с помощью EDS (табл. 2) фазы не были обнаружены. Были найдены только элементы, так что исследования с помощью XRD и EDS подтверждают тот факт, что некоторые легкоплавкие фазы, образующиеся при взаимодействии CaO (имеющегося в доломите) с такими примесями, как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , дают алюминат кальция, феррит кальция, алюмоферрит кальция и т. д. (см. рис. 4, *b*). В микроструктуре образцов (см. рис. 4, *b*–*z*) обнаружены MgO (темно-серая область), CaO (светло-серая область) и легкоплавкие фазы (белая зона). Размер зерен образца без добавки составляет $4,5\text{ }\mu\text{m}$, между зернами имеются поры. При увеличении количества добавки до $8\text{ мас. } \%$ размер зерен повышается до $15\text{ }\mu\text{m}$, а количество пор и их размер уменьшаются. Судя по микроструктуре MgO – CaO -образца, спеченного с $8\text{ мас. } \%$ нанодобавки, рост зерен очень значителен. Стеклофаза равномерно распределяется между зернами CaO и MgO .

Таблица 2. Результаты EDS-анализа элементов в образцах (см. рис. 4)

Элемент	Массовая доля элемента, мас. %, в точке		
	A	B	C
O	38,20	22,42	69,35
Mg	61,56	–	1,56
Si	–	–	2,96
Ca	–	57,19	15,15
Fe	–	19,80	1,70
Al	–	–	9,10
Au	0,24	0,59	0,18

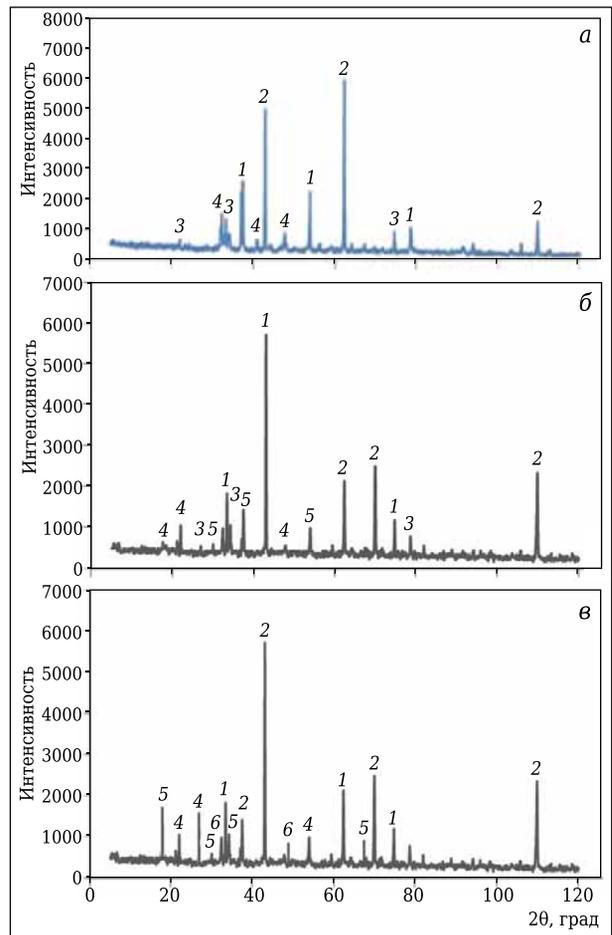


Рис. 3. Рентгенограммы образцов MgO – CaO -огнеупоров без добавки (*a*) и с нанодобавкой Fe_2O_3 в количестве 2 (*b*) и $8\text{ мас. } \%$ (*c*): 1 – CaO ; 2 – MgO ; 3 – $Ca(OH)_2$; 4 – $Ca_3Al_2O_6$; 5 – $Ca_2Fe_2O_5$; 6 – $Ca_2Al_{1,38}Fe_{0,68}O_5$ (CAF)

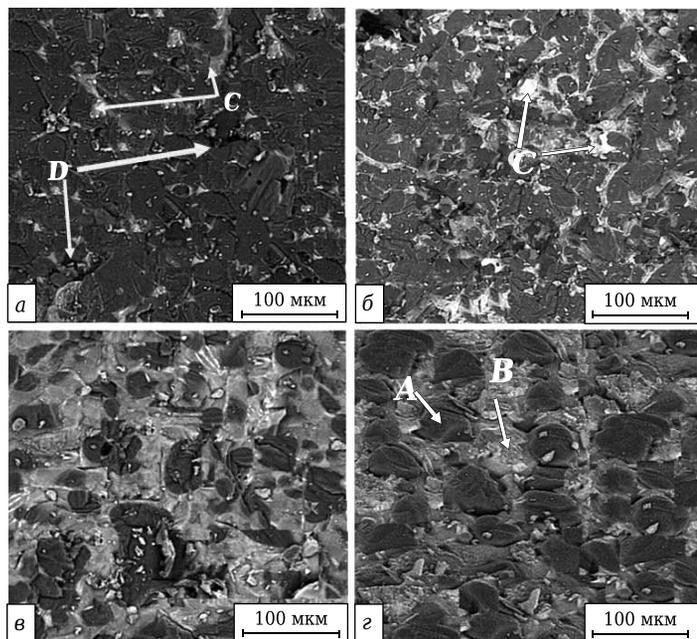


Рис. 4. SEM-изображения поверхности образцов без добавки (*a*) и с нанодобавкой Fe_2O_3 в количестве 2 (*b*), 4 (*c*) и $8\text{ мас. } \%$ (*d*)

Стойкость к гидратации

На рис. 5 показано влияние содержания нанодобавки Fe_2O_3 на стойкость MgO – CaO -образцов. Огнеупоры на основе периклаза и CaO подвергаются во влажной атмосфере гидратации. В этом случае зерна порошка разрушаются, материал превращается в пыль, на огнеупорном изделии образуются трещины [8, 11, 13, 14]. Для устранения этого явления предлагаются разные ме-

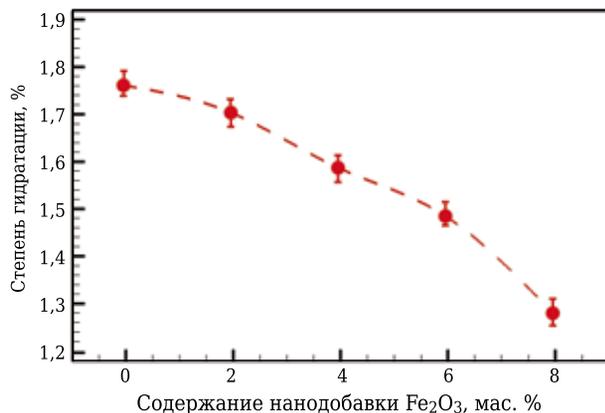


Рис. 5. Влияние содержания нанодобавки Fe_2O_3 на гидратацию образцов

тоды, включая покрытие зерен CaO и MgO по границам некоторыми фазами, а также снижение пористости системы. При этом воздействие влаги на CaO и MgO снижается [1–4, 7, 11, 14]. Из рис. 5 видно, что увеличение массы образцов MgO – CaO -огнеупоров заметно снизилось при введении нанодобавки Fe_2O_3 . У образца без добавки увеличение массы через 72 ч составило 1,6 %. Увеличение массы образцов резко снижается по мере роста количества нанодобавки Fe_2O_3 , что обусловлено ростом зерен, уменьшением расстояния между зернами и пористости. Степень гидратации зависит от поглощения воды на поверхности границ между зернами. Удельная поверхность зерен снижается вместе с их ростом, и именно это в конечном итоге является причиной повышения стойкости к гидратации. Известно, что стойкость к гидратации CaO -содержащих материалов (с высоким содержанием CaO и MgO) в большой степени зависит от содержания свободного CaO в материале и его микроструктуры [5]. При введении в состав огнеупора нанодобавки Fe_2O_3 повышение

его стойкости к гидратации происходит по следующим причинам:

- первая — из-за увеличения плотности, так как при введении нанодобавки Fe_2O_3 уменьшаются пористость огнеупоров и их активная удельная поверхность соприкосновения с влажной средой;

- вторая — при увеличении количества нанодобавки Fe_2O_3 содержание свободного CaO в огнеупоре еще более снижается (поскольку происходит превращение свободного CaO в некоторые легкоплавкие фазы, которые обладают более высокой стойкостью к гидратации, чем CaO) и, таким образом, улучшается стойкость огнеупора к гидратации;

- третья — известно, что реакция гидратации всегда начинается в зонах дефекта кристалла. Поэтому границы между зернами, особенно тройные точки, являются слабыми зонами для гидратации. При введении нанодобавки Fe_2O_3 образуются некоторые легкоплавкие фазы, такие как C_2F , CAF и Ca_3A , расположенные на границе зерен и на тройной точке зерен CaO и MgO , которые усиливают гидратационную стойкость огнеупоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования влияния нанодобавки Fe_2O_3 на микроструктуру и гидратационную стойкость MgO – CaO -огнеупоров, содержащих 35 мас. % CaO , показали следующее:

- ♦ плотность MgO – CaO -огнеупоров увеличивается при введении нанодобавки Fe_2O_3 при 1650 °С благодаря образованию некоторых легкоплавких фаз, таких как C_2F , CAF и Ca_3A , что способствует уплотнению при спекании жидкой фазы;

- ♦ спекание в присутствии нанодобавки Fe_2O_3 дает снижение пористости и больший размер зерен CaO и MgO ;

- ♦ стойкость MgO – CaO -огнеупоров к гидратации заметно улучшается при введении нанодобавки Fe_2O_3 благодаря ее активному влиянию на снижение содержания свободного CaO в огнеупоре из-за уплотнения и изменения микроструктуры;

- ♦ гидратационная стойкость MgO – CaO -огнеупоров с меньшим количеством нанодобавки Fe_2O_3 улучшается благодаря повышению удельной поверхности частиц огнеупоров.

Библиографический список

1. **Kashaninia, F.** Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition / *F. Kashaninia, H. S. Arpoolaky, R. Naghizadeh* // *Iranian Journal of Materials and Science & Engineering*. — 2011. — Vol. 8, № 4.
2. **Zhang, H.** Defect study of MgO – CaO material doped with CeO_2 / *H. Zhang, H. Zhao, J. Zhen* // *Journal of the*

- Advances in Materials Science and Engineering*. — 2013. — Vol. 20. — P. 1–5.
3. **Pang, C.** Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powder / *C. Pang, N. Li, B. Han* // *Journal of Science of Sintering*. — 2009. — Vol. 41. — P. 11–17.
4. **Yin, H.** Effect of MgO coating on hydration resistance of MgO – CaO clinkers / *H. Yin, Y. Ma, J. Yan* // *Journal*

of Materials Science Forum. — 2011. — Vol. 695. — P. 324–327.

5. **Chen, M.** Improvement in performance of MgO–CaO refractories by the addition of nano-sized ZrO₂ / *M. Chen, C. Lu, J. Yu* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 4633–4638.

6. **Ghosh, A.** Sintering behavior and hydration resistance of reactive dolomite / *A. Ghosh, H. S. Tripathi* // Journal of Ceramic International. — 2012. — Vol. 38. — P. 1315–1318.

7. **Lee, J.** Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO / *J. Lee, H. Cole, S. Lee* // Journal of Ceramic Processing Research. — 2012. — Vol. 13, № 5. — P. 646–650.

8. **Suvorov, S. A.** Water-resists lime-magnesia clinker / *S. A. Suvorov, M. I. Nazmiev, R. S. Polovinkina* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 38–40.

9. **Chen, Min.** Effect of Porosity on Carbonation and Hydration of CaO Material / *Min Chen, Nan Wang, Jingkun Yu, Akira Yamaguchi* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1953–1959.

10. **Khlebnikova, Y.** Methods for determining hydration resistance of Refractories / *Y. Khlebnikova, A. E. Zhukovskaya, A. N. Seliovanova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48. — P. 2–6.

11. **Yeprem.** Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma / *Yeprem* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 1651–1655.

12. **Chester, J. H.** Refractories production and properties / *J. H. Chester* // The Metals Society. — 1983.

13. **Ghosh, A.** The effect of CuO addition on the sintering of lime / *A. Ghosh, T. K. Bhattacharay, B. Mukherjee, S. K. Das* // Ceramic International. — 2011. — Vol. 27. — P. 201–203.

14. **Ghosh, A.** Densification and properties of lime with V₂O₅ additions / *A. Ghosh, T. K. Bhattacharay, B. Mukherjee, S. K. Das* // Ceramic International. — 2004. — Vol. 30. — P. 2117–2120. ■

Получено 13.12.2015

© С. Г. Каризанги, А. Немати, А. Шахраки, 2016 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиина

(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ростех
РГ Химкомпозит

XXI международная научно-техническая конференция:
**«Конструкции и технологии получения изделий
из неметаллических материалов»**

5–7 октября 2016 г.

г. Обнинск



Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в XXI международной научно-технической конференции, которую проводит ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина.

Адрес: г. Обнинск, ул. Курчатова, д. 21, помещение НОУ ДПО «ЦИПК».

Основные тематические направления:

1. Полимерные композиционные материалы и конструкции
2. Керамика со специальными свойствами
3. Стекло и оптические покрытия
4. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов
5. Управление инновационными процессами

Тезисы докладов будут опубликованы в сборнике трудов конференции.

Технические секретари:

- Тел. (484)399-67-55 – Климакова Любовь Анатольевна (секция 1)
- Тел. (484)399-68-87 – Куликова Галина Ивановна (секция 2)
- Тел. (484)399-67-12 – Каплунова Алла Михайловна (секция 3)
- Тел. (484)399-67-89 – Соколова Александра Владиславовна (секция 4)
- Тел. (484)399-65-63 – Петракова Екатерина Сергеевна (секция 5)

Регистрационный взнос участника конференции 3000 руб., для учащихся школ и вузов участие бесплатное.

Для участия в конференции необходимо до 15 июня 2016 г. направить в адрес оргкомитета заявку на участие в конференции и тезисы докладов.

Подробная информация размещена на сайте www.technology.ru

К. ф.-м. н. **С. Г. Пономарев**¹, к. т. н. **В. П. Тарасовский**^{1,2} (✉),
д. ф.-м. н. **В. И. Кошкин**³, к. т. н. **Ю. М. Боровин**¹

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

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

³ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», г. Севастополь, Россия

УДК 666.3/7:669.7.018-492.2

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОГЛОТИТЕЛИ СВЧ-ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Приведены результаты исследований электрофизических свойств керамических материалов из порошков, изготовленных методом химического диспергирования алюминиево-магниевых сплавов. Продемонстрирована возможность использования этих материалов в качестве объемных поглотителей СВЧ-энергии. Показано, что высокая термостойкость исследуемых материалов дает возможность использовать их в качестве теплоизоляционных и огнеупорных материалов в системах, требующих защиты от СВЧ-излучения.

Ключевые слова: керамические поглотители СВЧ-энергии, ультрадисперсные порошки, электрофизические параметры.

Поглотители СВЧ-энергии (энергии электромагнитных колебаний сверхвысокочастотного диапазона) — неотъемлемая часть преобладающего большинства электровакуумных, радиоэлектронных и других приборов и устройств [1, 2]. Их применение чрезвычайно разнообразно: высокочастотные развязки, поглотители паразитных видов колебаний, согласующие нагрузки и др. Среди множества известных поглощающих СВЧ-энергию материалов наиболее перспективны так называемые объемные поглотители. Основные требования к таким материалам вытекают из их предназначения — поглощение СВЧ-энергии, преобразование ее в тепло и рассеивание избыточной энергии. Иначе говоря, такие материалы должны иметь высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и теплопроводности λ . Кроме того, они должны быть дешевыми и достаточно легкими, чтобы не утяжелять прибор, в котором используются.

Спектр материалов для создания поглотителей довольно широк. Например, это могут быть композитные материалы на основе порошкообразного феррита и полимерной связки. Однако применение таких материалов ограничено температурой 100–200 °С. В настоящее время широкое применение в качестве поглотителей

нашли керамические материалы [3]. Такие материалы выдерживают нагрев до 1000 °С и могут быть диэлектриками (например, материал марки ВКТ93-1 из Al_2O_3 с добавками SiO_2 , CaO и TiO_2) или полупроводниками-диэлектриками (например, КТ-30 из TiO_2). В первом случае удельное объемное электросопротивление ρ материала порядка 10^{10} – 10^{12} Ом·м, во втором 10^2 Ом·м. Производство поглотителей СВЧ-энергии из таких материалов сопряжено со значительными трудностями, так как их обжиг проводится при 1900 °С в атмосфере водорода. Поэтому задача создания керамических материалов для поглотителей СВЧ-энергии, спекаемых при относительно невысоких температурах в воздушной атмосфере, является на сегодняшний день весьма актуальной.

В ФГБОУ ВО МАМИ в течение последних нескольких лет успешно изучаются керамические материалы из порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевых сплавов в растворе щелочей [4, 5]. Синтезированные ультрадисперсные порошки позволили получить пористые огнеупорные керамические материалы с хорошими механическими свойствами [6, 7]. При этом следует отметить, что при изготовлении порошков по этой методике возникают уникальные сочетания оксидов различных металлов, что может существенно сказываться на электромагнитных свойствах керамических материалов, создаваемых на их основе.

Цель настоящей работы — изучение электрофизических и радиопоглощающих свойств керамических материалов, полученных из продуктов химического диспергирования алюминиево-



В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

магниевого сплава. Методика получения исходных порошков описана в работах [4–7]. Порошок П1 изготавливали из сплава с 6 мас. % Mg, порошок П2 — из сплава с 12 мас. % Mg, порошок П3 — из сплава с 20 мас. % Mg (табл. 1). В настоящем исследовании использовали порошки, содержащие частицы размерами менее 50 мкм. Из порошков П1, П2 и П3 было изготовлено несколько серий керамических образцов К1, К2 и К3 соответственно. Образцы формовали методом двухстороннего полусухого прессования под давлением 150 МПа. В качестве временного технологического связующего использовали 10 %-ный раствор поливинилового спирта в воде. Образцы имели вид прямоугольных пластин размерами 20×11×2 мм (для исследования электрофизических свойств) и цилиндров диаметром от 10 до 11 мм и высотой от 13 до 15 мм (для исследования радиопоглощающих свойств). Образцы керамики серий К1, К2 и К3 обжигали при 1550 °С, образцы керамики серии К4 — при 1450 °С.

В табл. 1 представлены результаты измерений (усредненных) электрофизических параметров четырех групп образцов керамики. В состав каждой группы образцов входило по три образца, полученных по одному и тому же технологическому процессу. Для металлизации поверхности образцов использовали пасту марки ПП17 на основе серебра. Образцы с нанесенной на их поверхность пастой подвергали термообработке при 850 °С в течение 20 мин. Отклонение численных значений параметров (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ) образцов внутри каждой группы не превышало 10 %.

Из результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что все керамические материалы являются хорошими диэлектриками [8]. Кроме того, следует отметить, что электрофизические характеристики образцов мало зависят от состава исходного сырья и существенно от кажущейся плотности (открытой пористости) образцов. В табл. 1 для сравнения приведены характеристики керамики марки ВКТ93-1 [9], выпускаемой в настоящее время в России. Образцы керамики из порошков П1, П2 и П3 характеризуются более высокими значениями $\text{tg}\delta$, чем керамический материал марки ВКТ93-1, что указывает на перспективность использования исследуемых материалов в качестве поглотителей СВЧ-энергии.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) содержание аморфной фазы в исследуемых образцах составляет менее 5 мас. %. В табл. 2 представлены результаты РФА кристаллических фаз образцов исследуемых керамических материалов. Основной частью кристаллической фазы образцов являются шпинель MgAl_2O_4 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом либо шпинель, входящая в состав образцов, имеет нестехиометрическую структуру, либо в составе материала обнаруживается кроме благородной шпинели некоторое соединение, изо-

морфное шпинели. Так, в образцах керамики К1 и К2 содержится шпинель нестехиометрической структуры $(\text{Mg}_{0,527}\text{Al}_{0,473})(\text{Al}_{1,758}\text{Mg}_{0,126})\text{O}_4$, а в образцах керамики К3 — изоморфная пара MgAl_2O_4 и Mg_2SiO_4 . Следует отметить хорошее соответствие наших результатов с данными, полученными разными авторами. Различие результатов РФА для образцов керамики К3 можно объяснить тем, что пара MgAl_2O_4 и Mg_2SiO_4 могла интерпретироваться как шпинель нестехиометрической структуры $\text{Mg}_{0,734}\text{Al}_{2,177}\text{O}_4$. Однако результаты РФА, описанные в статье [5] для образцов керамики К1 и К2, не позволяют объяснить наличие радиопоглощающих свойств у этих образцов.

Известно, что удельная энергия электромагнитного поля, расходуемая на нагрев диэлектрика, при прочих фиксированных параметрах прямо пропорциональна произведению $\epsilon \cdot \text{tg}\delta$ [9]. Поэтому можно сделать предположение о том, что все исследуемые керамические материалы должны хорошо поглощать электромагнитную энергию. Однако нельзя однозначно делать выводы о преимуществах того или иного материала на основании измерения только ϵ и $\text{tg}\delta$, так как сами эти величины зависят от температуры и частоты электромагнитного поля. Кроме того, на процесс поглощения энергии могут влиять и магнитные свойства материалов. Поэтому была предпринята попытка непосредственно оценить поглощающую способность исследуемых керамических материалов. Для этого была создана установка на базе бытовой СВЧ-печи мощностью 700 Вт (рис. 1). Размер резонатора $a \times b \times c = 280 \times 190 \times 310$ мм, частота

Таблица 1. Физико-технические и электрофизические характеристики образцов керамики

Группа образцов (порошок)	Открытая пористость, %	ϵ	$\text{tg}\delta$	ρ , 10^{-11} Ом·м
К1 (П1)	30	10	0,5	3
К2 (П2)	25	10	0,5	4
К3 (П3)	25	10	0,6	4
К4 (П4)	53	6	0,3	6
ВКТ93-1	0,02	<12	0,12	<10

Таблица 2. Результаты РФА образцов керамических материалов

Керамика	Состав и массовая доля, %	
	по данным авторов статьи	по данным [5, 7]
К1	$(\text{Mg}_{0,527}\text{Al}_{0,473})(\text{Al}_{1,758}\text{Mg}_{0,126})\text{O}_4$ 45, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30, $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ 15, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 10	MgAl_2O_4 37, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 63
К2	$(\text{Mg}_{0,527}\text{Al}_{0,473})(\text{Al}_{1,758}\text{Mg}_{0,126})\text{O}_4$ 85, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 15	MgAl_2O_4 85, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 15
К3	MgAl_2O_4 90, Mg_2SiO_4 2, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2, SiO_2 3	$\text{Mg}_{0,734}\text{Al}_{2,177}\text{O}_4$ 95, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 5

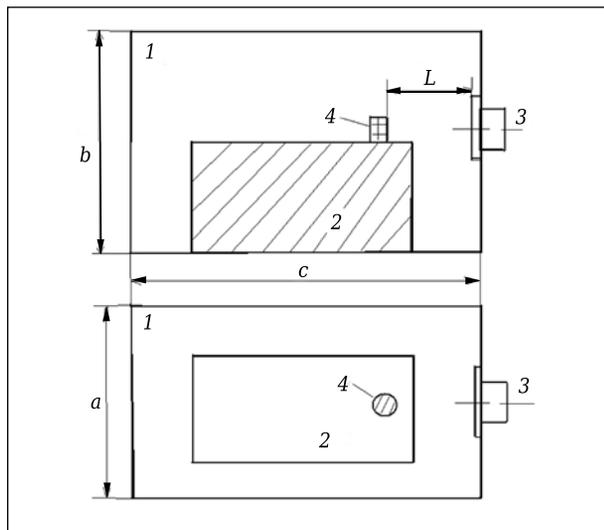


Рис. 1. Схема установки для исследования поглощающих свойств образцов керамики различного состава: 1 — резонатор; 2 — подставка; 3 — генератор; 4 — образец

генератора СВЧ-излучения 2,45 ГГц, т. е. длина волны основной гармоники излучения составляла 123 мм. Внутри резонатора располагалась подставка из теплоизоляционной радиопрозрачной керамики. Образцы устанавливали на этой подставке прямо напротив выхода волновода на расстоянии L от 30 до 100 мм от его торца. Высоту подставки подбирали таким образом, чтобы ось волновода проходила через середину образца. Длительность работы генератора СВЧ-излучения варьировали от 30 до 180 с. При этом в зависимости от расстояния L некоторые образцы нагревали до температуры выше 1000 °С. Степень воздействия СВЧ-излучения оценивали по средней температуре образцов.

Как правило, ввиду низкой теплопроводности материалов и сильной неоднородности электромагнитного поля в резонаторе образцы прогревались неравномерно. Для устранения этого применяли следующую методику измерения средней температуры образцов. После обработки электромагнитными волнами образцы помещали в сосуд с водой. По изменению температуры воды определяли среднюю температуру разогрева образца. Количество воды подбирали таким образом, чтобы прирост температуры составлял от 1 до 10 °С. В этом случае можно было использовать термопару с невысокой точностью измерений (приборная погрешность 0,1 °С) и при этом не учитывать влияние множества факторов, таких как инерционность термопары, нагрев стенок сосуда, тепловое излучение сосуда, испарение воды и т. д. После испытания образцы сушили 30 мин при 120 °С и использовали повторно.

В табл. 3 представлены результаты исследований керамических образцов К5, К6 и К7 из порошков П1, П2 и П3 соответственно. В экспериментах использовали образцы массой от 3,1

до 3,4 г, которые устанавливали на расстоянии $L = (30 \pm 2)$ мм. Длительность работы генератора СВЧ-излучения в этих опытах составляла 60 с. Статистическая погрешность при определении теплоемкости и средней температуры образцов составила примерно 8 %, что вполне достаточно для оценки степени поглощающей способности образцов исследуемых керамических материалов. Из табл. 3 видно, что все образцы хорошо поглощают СВЧ-энергию. Однако при этом следует отметить, что чем меньше доля магния в исходном сплаве, использованном для получения из него порошка, тем выше интенсивность поглощения СВЧ-энергии соответствующими образцами.

Кроме того, при проведении исследований все образцы показали хорошую термостойкость — выдержали без повреждений не менее 12 теплосмен несмотря на то, что в ходе экспериментов наблюдалась значительная неоднородность распределения температуры внутри образцов. Разница между температурой на оси образца и на его поверхности достигала 200 °С. Высокая термостойкость образцов подобных керамических материалов была отмечена также в работе [7].

Далее была оценена скорость нагрева исследуемых образцов керамики. На рис. 2 показана зависимость температуры на оси образца из порошка П2 от длительности работы генератора СВЧ-излучения. Испытания образцов проводили до момента выхода процесса разогрева на стационарный режим. После 200 с температура на оси образцов достигала (920 ± 50) °С (температура на поверхности образца (700 ± 50) °С) и переставала зависеть от времени, т. е. вся поглощаемая образцом энергия переизлучалась в виде тепла. То есть средняя скорость нагрева

Таблица 3. Результаты исследования поглощения СВЧ-энергии керамическими материалами

Группа образцов	Теплоемкость, кДж/(кг·К)	Средняя температура, °С
К5	0,80	196
К6	0,80	161
К7	0,78	132

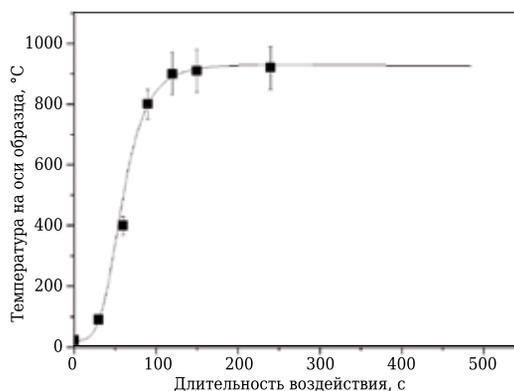


Рис. 2. Зависимость температуры на оси образца от длительности воздействия на образец СВЧ-излучения

составила около 6 °С/с. После остывания образцы не имели видимых повреждений и испытывались повторно. Очевидно, что при использовании более мощного генератора излучения можно было бы добиться еще большего разогрева образцов. Подобные измерения образцов, изготовленных из порошков П1 и П3, дали аналогичные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических свойств керамических материалов, полученных из порошков, изготовленных методом химического диспергирования алюминиево-магниевого

сплавов. Продемонстрирована возможность использования этих материалов в качестве объемных поглотителей СВЧ-энергии.

Проведено сравнение характеристик образцов новых материалов и образцов керамики марки ВКТ93-1, выпускаемой в настоящее время в России. Высокая термостойкость исследуемых материалов дает возможность использовать их в качестве теплоизоляционных и огнеупорных материалов в системах, требующих защиты от СВЧ-излучения.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Научно-технологические технологии в машиностроении» ФГБОУ ВО «МАМИ».

Библиографический список

1. **Ковнеристый, Ю. К.** Материалы, поглощающие СВЧ-излучения / Ю. К. Ковнеристый, И. Ю. Лазарева, А. А. Раваев. — М.: Наука, 1982. — 164 с.

2. **Ирюшкина, Л. Ф.** Материалы для внутриламповых поглотителей СВЧ-энергии / Л. Ф. Ирюшкина, Н. И. Воробьева: обзор по электронной технике. Сер. 6 // Материалы. — 1988.

3. **Часнык, В. И.** Поглотители СВЧ-энергии на основе нитрида алюминия с высоким уровнем поглощения / В. И. Часнык // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2014. — № 1. — С. 11–14.

4. **Бадаев, Ф. З.** Определение кинетических параметров взаимодействия алюминиево-магниевого сплава с водным раствором гидроксида натрия / Ф. З. Бадаев, В. В. Рыбальченко, А. Х. Хайри [и др.] // Машиностроение и инженерное образование. — 2013. — № 1. — С. 17–20.

5. **Омаров, А. Ю.** Структура и фазовый состав новых керамических материалов, полученных из порошков гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава / А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 37–40.

Omarov, A. Yu. Structure and phase composition of ceramic materials prepared from aluminum hydroxide powder by chemical dispersion of aluminum-magnesium

alloys / A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov / Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 362–365.

6. **Шляпин, А. Д.** Исследование структуры и фазового состава алюмооксидных порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевого сплава с различным содержанием магния / А. Д. Шляпин, В. П. Тарасовский, А. Ю. Омаров [и др.] // Стекло и керамика. — 2013. — № 12. — С. 17–20.

7. **Васин, А. А.** Структура и свойства материалов из химически диспергируемого алюминиево-магниевого сплава с повышенным содержанием магния (20 мас. %) : дис. ... канд. техн. наук / А. А. Васин. — М., 2015. — 162 с.

8. **Тарасовский, В. П.** Влияние технологических факторов на характеристики объемных керамических резисторов / В. П. Тарасовский, Е. С. Лукин, А. В. Федотов, И. Б. Широкова // Обмен опытом в радиопромышленности. — 1986. — № 3. — С. 29, 30.

9. **Абдусаламов, В. М.** Основы технологии СВЧ-нагрева полимерных и композиционных материалов / В. М. Абдусаламов, М. М. Безлюдова, И. М. Буланов [и др.] ; под ред. Ю. Л. Шворобья. — М.: ЦНИИИТКПК, 1992. — 168 с. ■

Получено 06.12.15

© С. Г. Пономарев, В. П. Тарасовский, В. И. Кошкин, Ю. М. Боровин, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ESCM17 — 17-я европейская конференция по композитам
26–30 июня 2016 г.

г. Мюнхен, Германия

ESCM
EUROPEAN SOCIETY
FOR COMPOSITE MATERIALS



www.eccm17.org

Д. т. н. В. В. Кузин¹ (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров¹, д. фил. Тибор Салаи²,
к. д. фил. Балаж Фаркаш²

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин»,
Москва, Россия

² Будапештский университет технических и экономических наук, г. Будапешт, Венгрия

УДК 666.3: 621.9.048.4

МИКРООБРАБОТКА ВЫСОКОПЛОТНОЙ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ФРЕЗЕРОВАНИЯ. Часть 2*

Изучены технологические особенности микрообработки керамических заготовок с использованием электроэрозионного фрезерования. Установлено влияние длительности импульсов, напряжения пробоя, коэффициента усиления напряжения, силы пикового тока и рабочего напряжения при электроэрозионном фрезеровании заготовок из керамики ВОК71 на шероховатость дна паза и торцевой износ электрода-инструмента. Предложен механизм формирования поверхностей при электроэрозионном фрезеровании высокоплотной токопроводящей керамики и сформулированы рекомендации по повышению эффективности микрообработки деталей из этого материала.

Ключевые слова: микрообработка, керамика, электроэрозионное фрезерование, шероховатость, износ.

ВВЕДЕНИЕ

Динамичное увеличение потребления керамических деталей обуславливает необходимость поиска эффективных технологий их окончательного формообразования, учитывающих постоянно возрастающие требования к их качеству [1]. Наряду с совершенствованием алмазного шлифования, имеющего многочисленные ограничения при изготовлении керамических микродеталей, все большее внимание уделяется развитию технологии их электроэрозионной обработки [2–9]. Появление электроэрозионных станков повышенной точности и производительности, снижение интенсивности износа электрода-инструмента и разработка оригинальных схем формообразования наружных и внутренних поверхностей деталей значительно расширяют возможности и повышают актуальность этой технологии для изготовления керамических микродеталей. Однако сложность и стохастичность эрозионного эффекта затрудняют разработку научно обоснованных рекомендаций по выбору рациональных режимов электроэрозионной обработки.

В работе [10] предпринята попытка решения этой задачи применительно к процессу

электроэрозионного фрезерования заготовок из керамики ВОК71. В частности, выявлено влияние частоты импульсов на качество обработанных поверхностей и износ электрода-инструмента. В настоящей работе продолжены эти исследования. Их цель — изучить влияние длительности импульсов, напряжения пробоя, коэффициента усиления напряжения, силы пикового тока и рабочего напряжения при электроэрозионном фрезеровании пазов в заготовках из высокоплотной токопроводящей керамики на шероховатость дна паза и износ электрода-инструмента.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Базовые положения методики экспериментальных исследований подробно изложены в [10]. В настоящем исследовании использовали однофакторное планирование экспериментов, в соответствии с которым проведено пять серий экспериментов. В каждой серии изменяли значения одного параметра режима электроэрозионного фрезерования (рабочее напряжение U , напряжение пробоя U_g , коэффициент усиления напряжения k_u , длительность импульса t_i и силу пикового тока I) в определенном диапазоне при неизменных других параметрах. Параметры режимов электроэрозионного фрезерования пазов для экспериментов 1–5 приведены в таблице. При их проведении измеряли шероховатость дна обработанного паза и фиксировали величину торцевого износа электрода-инструмента. Структуру и химический состав обработанной поверхности исследовали с помощью сканирую-

* Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2016 г.



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

Параметры режима электроэрозионного фрезерования

Эксперимент	Изменяемые параметры режима	Неизменяемые параметры режима
1	$U = 90 \div 160$ В	$f = 120$ кГц, $t_n = 5$ мкс, $U_g = 80$ В, $k_u = 700$, $I = 65$ А
2	$U_g = 20 \div 100$ В	$f = 120$ кГц, $t_n = 5$ мкс, $k_u = 700$, $I = 65$ А, $U = 120$ В
3	$k_u = 100 \div 1000$	$f = 120$ кГц, $t_n = 5$ мкс, $U_g = 80$ В, $I = 65$ А, $U = 120$ В
4	$t_n = 3 \div 7$ мкс	$f = 120$ кГц, $U_g = 80$ В, $k_u = 700$, $I = 65$ А, $U = 120$ В
5	$I = 20 \div 100$ А	$f = 120$ кГц, $t_n = 5$ мкс, $U_g = 80$ В, $k_u = 700$, $U = 120$ В

шего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3LMH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние параметров режима электроэрозионного фрезерования на шероховатость Ra дна обработанного паза и торцевой износ t_r электрода-инструмента при электроэрозионном фрезеровании заготовок из керамики ВOK71 показано на рис. 1.

Установлено, что при увеличении U в диапазоне 90–160 В, U_g в диапазоне 20–100 В и k_u в диапазоне 100–1000 качество поверхности дна паза улучшается. Параметр Ra уменьшается от 3,2 до 2,3 (см. рис. 1, а), от 2,7 до 1,6 (см. рис. 1, б) и от 4,7 до 1,8 мкм (см. рис. 1, в) при увеличении U , U_g и k_u соответственно. При повышении t_n в диапазоне 3–7 мкс и I в диапазоне 20–100 А качество поверхности дна паза ухудшается. Параметр Ra возрастает от 4,2 до 4,9 (см. рис. 1, з) и от 2,3 до 3,7 мкм (см. рис. 1, д) при увеличении t_n и I соответственно. Следует отметить, что влияние этих параметров режима электроэрозионного фрезерования на шероховатость базовой поверхности паза значительно меньше. Наибольшее значение шероховатости Ra этой поверхности во всех экспериментах составляло 1,4 мкм, наименьшее — 1,1 мкм.

Влияние параметров режима электроэрозионного фрезерования керамических заготовок на торцевой износ электрода-инструмента является однозначным — их возрастание приводит к увеличению износа. Износ t_r увеличивается от 1,5 до 5,8 мкм (см. рис. 1, а), от 1,1 до 4,8 мкм (см. рис. 1, б), от 1,2 до 2,8 мкм (см. рис. 1, в), от 1,3 до

6,1 мкм (см. рис. 1, з) и от 1,2 до 5,4 мкм (см. рис. 1, д) при возрастании U от 90 до 160 В, U_g от 20 до 100 В, k_u от 100 до 1000, t_n от 3 до 7 мкс и I от 20 до 100 А соответственно.

Столь значительное влияние параметров режима электроэрозионного фрезерования на шероховатость дна обработанного паза и износ электрода-инструмента связано со сложным комплексом физико-химических процессов, протекающих в поверхностных слоях электродов (заготовка и инструмент). В этих процессах, определяющих механизм формирования обработанных поверхностей при электроэрозионном фрезеровании, выделены две стадии. На первой стадии происходит снятие припуска с керамической заготовки под действием электрических разрядов, на второй окончательно формируются структура и морфология дна паза с образованием многочисленных наплывов на базовой поверхности. Следует отметить, что эти стадии протекают одновременно и являются неразрывными, а их выделение позволяет детально проанализировать и описать сложный комплекс процессов. Проанализируем комплекс этих процессов с использованием теории электроэрозионного эффекта [11–15].

Снятие припуска с керамической заготовки (первая стадия) начинается в момент сближения электрода-инструмента с керамической заготовкой на величину торцевого зазора, при котором возникают единичные электрические разряды, «блуждающие» между электродами. Под их действием начинаются процессы испарения, плавления и разрушения микрообъемов материалов заготовки и электрода-инструмента. Ре-

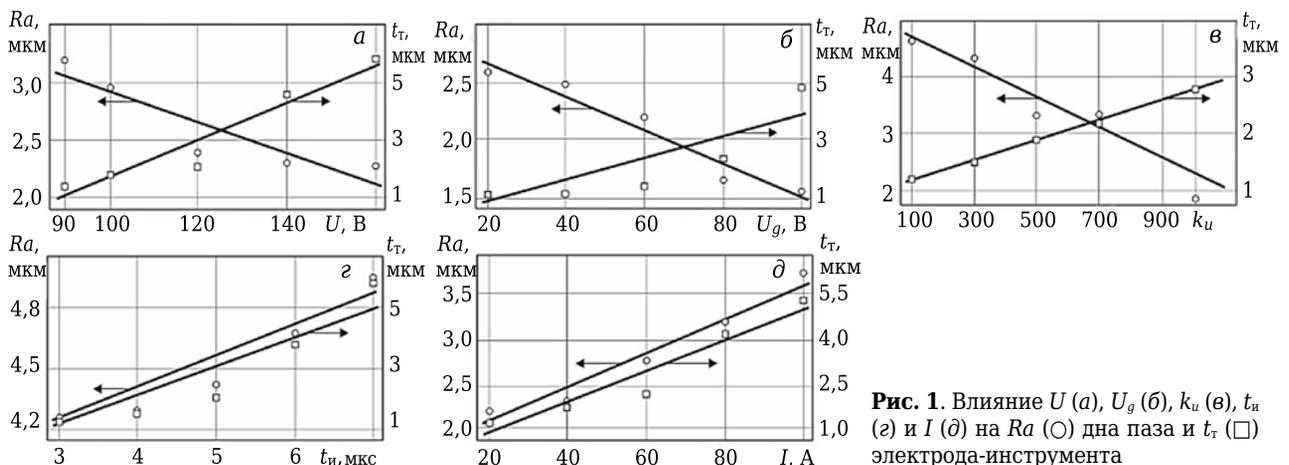


Рис. 1. Влияние U (а), U_g (б), k_u (в), t_n (з) и I (д) на Ra (○) дна паза и t_r (□) электрода-инструмента

зультат этого процесса — появление множества эрозионных лунок на поверхностях заготовки и электрода-инструмента и формирование типового морфологического рисунка на базовой поверхности дна паза.

Базовая поверхность дна пазов, изготовленных при разных режимах, имеет типовой морфологический рисунок (рис. 2, а). Основным признаком морфологии этой поверхности являются многочисленные и хаотично расположенные эрозионные лунки 1 (рис. 2, б), между которыми располагаются участки, имеющие «щербатый» вид из-за множества мелких кратеров 2 с острыми верхними кромками. Форма эрозионных лунок и отсутствие каких-либо направленных следов обработки не позволяют определить направление перемещения керамической заготовки относительно электрода-инструмента. Дополняют этот морфологический рисунок большое число кратеров 3 с воронкообразными оплавленными краями размерами до 5 мкм и частицы эродированного материала 4 вытянутой формы, осевшие на обработанную поверхность. На этой поверхности имеются также единичные трещины 5 (рис. 2, в), образовавшиеся в слое расплавленного материала при его охлаждении. На этот типовой морфологический рисунок не оказывают значимого влияния режимы электроэрозионного фрезерования, за исключением размеров эрозионных лунок, которые несколько увеличиваются при возрастании параметров режима обработки.

Образование наплывов (вторая стадия) начинается в межэлектродном пространстве, размеры которого характеризуются торцевыми и боковыми зазорами между соответствующими поверхностями электрода-инструмента и заготовки. Размеры этих зазоров зависят от многих факторов, в том числе от режима обработки и объема удаленного материала с заготовки и электрода-инструмента. Материал, эродированный с поверхностей заготовки и электрода-инструмента, попадает в рабочую жидкость, заполняющую межэлектродное пространство.

При этом рабочая жидкость превращается в более сложную по составу межэлектродную среду из-за присутствия продуктов эрозии в виде газовых пузырей, капель расплавленного материала и твердых частиц.

Все эти элементы межэлектродной среды могут быть образованы соединениями, входящими в состав керамики или электрода-инструмента, а также новыми соединениями, полученными в результате их взаимодействия [16]. Наиболее часто элементы межэлектродной среды представлены в виде капель расплавленного материала и частиц неправильной формы со следами оплавления [17]. На эти частицы могут осаждаться мелкие капли, образовавшиеся из паровой фазы [18]. Большой объем продуктов эрозии «вымывается» из межэлектродного пространства, а их меньшая часть остается практически в замкнутом пространстве [19]. «Неактивные» твердые частицы, выведенные из межэлектродного пространства, без задержки транспортируются рабочей жидкостью из зоны обработки. «Активные» капли расплавленного материала после выхода из межэлектродного пространства осаждаются на дне паза с постепенным образованием наплывов. На характер этого процесса, а также на структуру и размеры наплывов существенно влияют параметры режима обработки, интенсивность износа электрода-инструмента и давление рабочей жидкости. В качестве примера на рис. 3 показаны микрофотографии, характеризующие влияние величины торцевого износа электрода-инструмента на структуру и морфологию поверхности наплывов, образовавшихся на дне паза.

На основе детального исследования структуры и морфологии поверхности наплывов выделили три их вида, образующихся при электроэрозионном фрезеровании пазов в заготовках из высокоплотной токопроводящей керамики. Наплывы первого вида образуются при режимах, при которых торцевой износ электрода-инструмента имеет наименьшее значение. На рис. 3, а показан фрагмент паза, обработанного

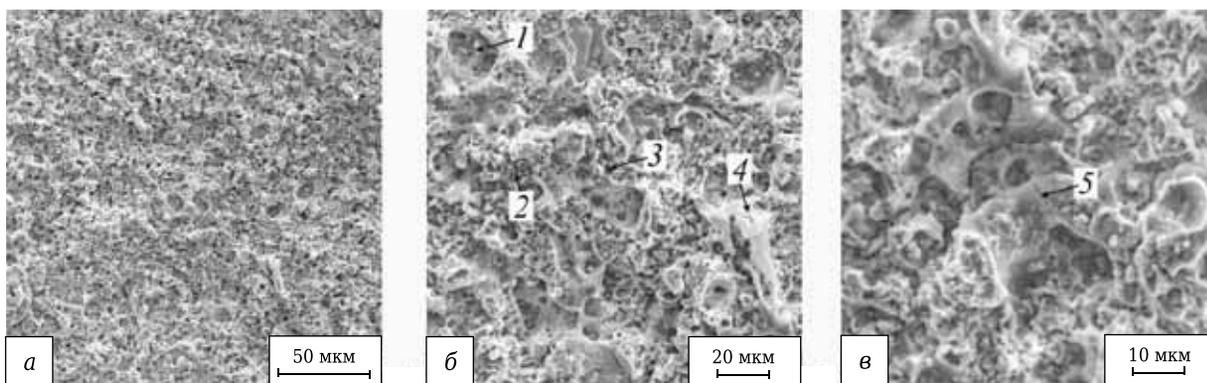


Рис. 2. Типовой морфологический рисунок базовой поверхности дна паза после электроэрозионного фрезерования

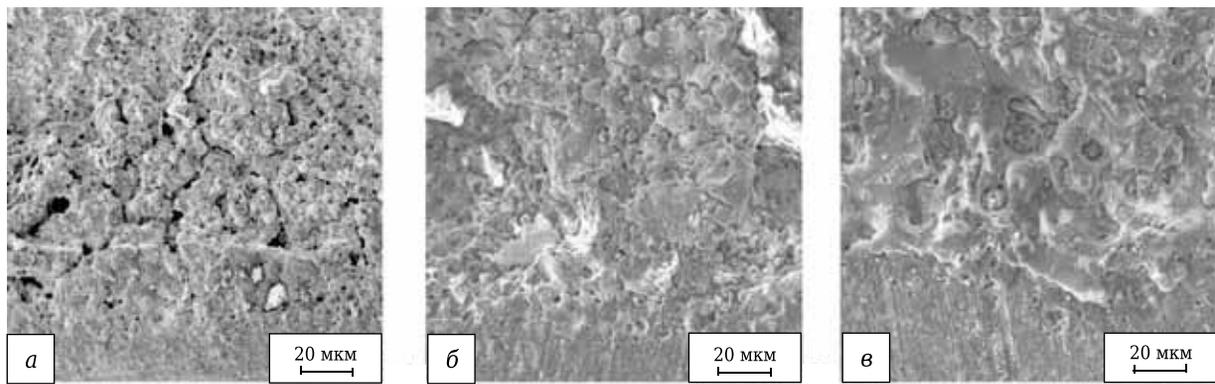


Рис. 3. Морфология поверхности напльвов при износе электрода-инструмента: $t_r = 1,1$ мкм (а); $t_r = 2,1$ мкм (б); $t_r = 5,8$ мкм (в)

при режиме $U = 120$ В, $I = 60$ А, $f = 120$ кГц, $U_g = 40$ В, $t_{и} = 5$ мкс и $k_u = 700$; $t_r = 1,1$ мкм. Видно, что образовавшиеся напльвы состоят из четко выраженных фрагментов неправильной формы размерами до 60 мкм, разделенными глубокими вытянутыми порами шириной до 5 мкм. Эти фрагменты сформированы округлыми гранулами из спекшихся микрочастиц керамики и имеют пористую структуру. На их поверхности имеются многочисленные мелкие поры размерами до 3 мкм и отдельные крупные поры неправильной формы размерами до 15 мкм. Анализ химического состава этих напльвов показал присутствие в них вольфрама в количестве до 0,12 % (в керамических образцах вольфрам отсутствовал).

Напльвы второго вида образуются при режимах, при которых износ электрода-инструмента имеет средние значения. На рис. 3, б показан фрагмент паза, обработанного при режиме $U = 120$ В, $I = 65$ А, $f = 120$ кГц, $U_g = 80$ В, $t_{и} = 5$ мкс и $k_u = 700$; $t_r = 2,1$ мкм. Напльвы этого вида имеют плотную слоистую структуру, а морфология их поверхности характеризуется оплавленными выступами, которые разделены извилистыми впадинами шириной до 5 мкм и длиной до 25 мкм. В области контакта напльва с боковой поверхностью паза образуются многочисленные эрозионные кратеры диаметром 5–10 мкм с оплавленными краями, причем отдельные кратеры образуются на исходной шлифованной поверхности. Анализ химического состава напльвов показал присутствие в них вольфрама в количестве до 0,65 %, что более чем в 5 раз выше, чем в напльвах первого вида.

Напльвы третьего вида образуются при режимах, при которых торцевой износ электрода-инструмента имеет наибольшее значение ($t_r = 5,8$ мкм). На рис. 3, в показан фрагмент паза, обработанного при режиме $U = 160$ В, $I = 65$ А, $f = 120$ кГц, $U_g = 80$ В, $t_{и} = 5$ мкс и $k_u = 700$. Напльвы этого вида характеризуются плотной структурой с весьма развитым рельефом и многочисленными участками, образованными

расплавленным материалом. Морфология напльвов этого вида свидетельствует о крайне высоких температурах в момент их образования. На поверхности напльвов имеются неглубокие вытянутые углубления неправильной формы со сглаженными краями и кратеры круглой формы диаметром 10 мкм. Поверхность напльвов пронизана сеткой трещин термического происхождения, траектория роста которых связана с расположением кратеров. На участках контакта напльва с боковой поверхностью паза расплавленный материал «выплескивается» на исходную шлифованную поверхность керамического образца с образованием гребня высотой до 5 мкм. Анализ химического состава напльвов этого вида показал присутствие в них вольфрама в количестве до 1,3 %, что на порядок больше, чем в напльвах первого вида, и в 2 раза больше, чем в напльвах второго вида.

Анализ полученных результатов позволяет отметить особую роль вольфрама, эродировавшегося с электрода-инструмента, в механизме образования напльвов. Насыщение вольфрамом межэлектродной среды и его взаимодействие с продуктами эрозии керамической заготовки приводит к образованию активных соединений. В зависимости от содержания вольфрама в межэлектродной среде образуются соединения разного состава, которые в конечном итоге определяют структуру и морфологию поверхности напльвов. С увеличением содержания вольфрама ускоряется процесс осаждения конденсированной фазы, выводимой из межэлектродного пространства, а структура напльвов становится более плотной, что подтверждается результатами элементного химического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований выявлено влияние длительности импульсов, напряжения пробоя, коэффициента усиления напряжения, силы пикового тока и рабочего напряжения при электроэрозионном фрезеровании

пазов в заготовках из керамики ВОК71 на шероховатость дна паза и торцевой износ электрода инструмента. Установлено, что при увеличении U , U_g и k_u шероховатость Ra уменьшается в 1,2, 1,69 и 2,6 раза соответственно. При увеличении t_n и I шероховатость Ra возрастает в 1,17 и 1,61 раз соответственно. При повышении U от 90 до 160 В, U_g от 20 до 100 В, k_u от 100 до 1000, t_n от 3 до 7 мкс и I от 20 до 100 А износ t_r увеличивается в 3,87, 4,36, 2,33, 4,69 и 4,5 раза соответственно.

Предложен механизм формирования поверхностей при электроэрозионном фрезеровании высокоплотной токопроводящей керамики. Анализ этого механизма позволил сформулировать

Библиографический список

1. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752/753. — P. 402–406.

2. **Абляз, Т. П.** Особенности электроэрозионной обработки мелкогабаритных деталей / Т. П. Абляз, А. М. Ханов, В. В. Севастьянов // Вестник Самарского научного центра РАН. — 2011. — Т. 13 (4). — С. 935–938.

3. **Puertas, I.** A study on the electrical discharge machining of conductive ceramics / I. Puertas, C. J. Luis // Journal of Materials Processing Technology. — 2004. — № 153/154. — С. 1033–1038.

4. **Taichiu, L.** Mechanical surface treatments of electrodischarge machined (EDMed) ceramic composite for improved strength and reliability / L. Taichiu, D. Jianxin // Journal of the European Ceramic Society. — 2002. — Vol. 22. — P. 545–550.

5. **Ferraris, E.** Micro-EDM process investigation and comparison performance of Al_2O_3 and ZrO_2 based ceramic composites / E. Ferraris, D. Reynaerts, B. Lauwers // CIRP Annals — Manufacturing Technology. — 2011. — Vol. 60. — P. 235–238.

6. **Ho, K.** State of the art in wire electrical discharge machining (WEDM) / K. Ho, S. T. Newman, S. Rahimifard, R. D. Allen // International Journal of Machine Tools & Manufacture. — 2004. — Vol. 44. — P. 1247–1259.

7. **Григорьев, С. Н.** Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 1 / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 52–56.

Grigor'ev, S. N. Technological aspects of the electrical-discharge machining of small-diameter holes in a high-density ceramic. Part 1 / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55. — P. 330–334.

8. **Григорьев, С. Н.** Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 2 / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 49–52.

Grigor'ev, S. N. Technological aspects of the electrical-discharge machining of small-diameter holes in a high-density ceramic. Part 2 / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55. — P. 469–472.

9. **Григорьев, С. Н.** Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого

рекомендации по повышению эффективности микрообработки керамических деталей, заключающиеся в необходимости структурирования процесса электроэрозионного фрезерования за счет разделения обработки на черновые и чистовые проходы, а также увеличения давления рабочей жидкости, подаваемой в зону обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908).

диаметра в высокоплотной керамике. Часть 3 / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 11. — С. 56–61.

Grigor'ev, S. N. Technological aspects of the electrical-discharge machining of small-diameter holes in a high-density ceramic. Part 3 / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55. — P. 540–544.

10. **Кузин, В. В.** Микрообработка высокоплотной токопроводящей керамики с использованием электроэрозионного фрезерования. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Тибор Салаи, Балаж Фаркаш // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 153–158.

11. **Золотых, Б. Н.** О физической природе электронной обработки металлов // Сб. тр. ЦНИЛ-Электром; под ред. Б. П. Лазаренко / Б. Н. Золотых. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С. 38–69.

12. **Гулый, Г. А.** Научные основы разрядноимпульсных технологий / Г. А. Гулый. — Киев: Наукова думка, 1990. — 208 с.

13. **Кривицкий, Е. В.** Динамика электровзрыва в жидкости / Е. В. Кривицкий. — Киев: Наукова думка, 1986. — 206 с.

14. **Малюшевский, П. П.** Основы разрядноимпульсной технологии / П. П. Малюшевский. — Киев: Наукова думка, 1983. — 272 с.

15. **Ушаков, В. Я.** Импульсный электрический пробой жидкостей / В. Я. Ушаков. — Томск: Изд. ТПИ, 1975. — 256 с.

16. **Фотеев, Н. К.** Технология электроэрозионной обработки / Н. К. Фотеев. — М.: Машиностроение, 1980. — 184 с.

17. **Самсонов, Г. В.** Закономерности, определяющие износ катода при электроискровой обработке металлов / Г. В. Самсонов, И. М. Муха // Электронная обработка материалов. — 1961. — № 3. — С. 17–24.

18. **Самсонов, Г. В.** О выборе материала электродов для электроискровой обработки / Г. В. Самсонов, И. М. Муха, А. Н. Крушинский // Электронная обработка материалов. — 1966. — № 1. — С. 28–32.

19. **Саушкин, Б. П.** Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей / Б. П. Саушкин. — М.: Дрофа, 2002. — 655 с. ■

Получено 20.04.16

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Тибор Салаи, Балаж Фаркаш, 2016 г.

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Синани И. Л., Бушуев В. М.

Патент RU 2544206

МПК C04B35/573, C04B35/577, C04B35/80

Изобретение относится к области композиционных материалов с керамической матрицей, предназначенных для работы в условиях окислительной среды и механического нагружения при высоких температурах. Технический результат изобретения — обеспечение возможности изготовления крупногабаритных тонкостенных изделий без механической обработки, а также повышение надежности их работы в окислительных средах при высоких температурах.

1. Способ изготовления изделий из керамоматричного композиционного материала включает изготовление каркаса из термостойких волокон, заполнение его дисперсным наполнителем и силицирование полученной пористой заготовки. Способ отличается тем, что в качестве дисперсного наполнителя используют тугоплавкие металлы, такие как В, Si, Ti, Zr, Hf, в капсуле из соответствующего нитрида или без нее, а силицирование заготовки проводят парожидкофазным методом путем капиллярной конденсации паров кремния с последующим нагревом до 1700–1850 °С и выдержкой в этом интервале в течение 1–3 ч. При этом перед проведением процесса силицирования заполненный дисперсным наполнителем каркас из термостойких волокон пропитывают коксообразующим связующим, формируют пластиковую заготовку и термообработывают ее в среде азота при температуре образования карбидов и/или карбонитридов соответствующих металлов.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что капсулирование частиц металла осуществляют после заполнения ими каркаса путем термообработки полученной пористой заготовки в среде азота.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что пластиковую заготовку формируют на основе связующего, представляющего собой смесь коксообразующего и силосанового связующих.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели».
— 2015. — № 7.*

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

*Баринов С. М., Иванов А. В., Иванов Д. А.,
Кошкин В. И., Омаров А. Ю., Трифонов Ю. Г.,
Шляпин А. Д., Шляпин С. Д.*

Патент RU 2545270

МПК C04B35/111, C04B35/626, C01F7/42

Изобретение относится к технологии керамических материалов конструкционного назначения и может быть использовано для изготовления пористых изделий, эксплуатируемых в качестве высокотемпературной теплоизоляции (или теплозащиты), термостойкого огнеприпаса, носителей катализаторов, а также фильтров для очистки жидких и газовых сред. Технический результат изобретения — увеличение термостойкости материала в условиях последовательных многократных термоциклов при сохранении достаточно высокой прочности.

1. Способ получения конструкционной алюмооксидной керамики включает изготовление алюминиевого сплава, съем с него стружки, обработку стружки водным раствором едкого натра при теплоотводе из реакционного объема хладагентом, выделение из маточного раствора образовавшегося осадка, его промывку, сушку, термообработку на воздухе, приготовление из полученного продукта шихты, прессование и спекание на воздухе отпрессованных заготовок. Способ отличается тем, что изготавливают алюминиевый сплав, включающий, мас. %: литий 1,2–1,5, серебро 0,1–0,3, цинк 0,05–0,2, медь 3–5, марганец 0,03–0,07, железо 0,25–0,4, магний 0,02–0,1, кремний 0,03–0,2, никель 0,06–0,1, хром 0,06–0,1, алюминий — остальное. Перед съемом стружки его подвергают прокатке при относительном обжатии 50–70 %, снятую стружку нагревают в вакууме до 450–500 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 10–30 мин.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что со сплава снимают стружку, состоящую из фрагментов площадью 160–230 мм² и толщиной 0,1–0,2 мм.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что осадок промывают до рН среды 8,7–9,0.

4. Способ по п. 1 отличается тем, для приготовления шихты продукт, полученный после термообработки осадка при 1350 °С 1 ч, измельчают и смешивают с водным раствором поливинилового спирта, взятым в количестве 9–15 мас. % в пересчете на сухой остаток вещества.

5. Способ по п. 1 отличается тем, что заготовки прессуют под давлением 50–500 МПа.

Далее заготовки спекают при 1500 °С в течение 1 ч. Фазовый состав керамики: α-Al₂O₃ (основа),

$\text{CuAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ и рентгеноаморфные фазы. Открытая пористость 44–48 %, предел прочности при изгибе 40–55 МПа, относительная потеря прочности при изгибе после 15 термоциклов (1000 °С – воздух) 3–7 %.

«Бюллетень». — 2015. — № 9.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$

Иванов А. В., Иванов Д. А., Кошкин В. И., Омаров А. Ю., Васин А. А., Шляпин А. Д., Шляпин С. Д.

Патент RU 2545982

МПК C04B35/117, B22F3/23, C22C29/00

Изобретение относится к технологии композиционных материалов — керметов и может быть использовано для получения высокопористых фильтров для газовых и жидких сред, носителей катализаторов, пористых маслопропитываемых антифрикционных изделий, работающих в трибосопряжениях в условиях самосмазывания, а также для пористых деформируемых уплотнительных элементов, применяемых для плотно сопряжения деталей различных конструкций.

1. Способ получения композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ включает гранулирование алюминий-содержащего компонента, изготовление заготовки прессованием засыпки из гранул, иницирование в заготовке СВС-процесса путем ее нагрева воздушным теплоносителем и охлаждение за счет выдержки нагретой заготовки на воздухе при комнатной температуре. Способ отличается тем, что проводят гранулирование сплава алюминия с магнием, содержащимся в количестве 15–25 мас. %, обрабатывают его водным раствором едкого натра до образования в маточном растворе осадка в виде гранул, который отделяют от маточного раствора и отмывают водой до рН среды 9,0–9,3, затем выделяют из осадка гранулы, принадлежащие фракциям 630–315, 315–200, 200–160, 160–100, 100–63 и 63–50 мкм, и перед прессованием заготовки гранулы высушивают на воздухе при 30–60 °С.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что гранулируют сплав алюминия с магнием в виде дискретной стружки толщиной 0,1–0,5 мм.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что сплав алюминия с магнием обрабатывают водным раствором едкого натра концентрацией 15–20 %.

4. Способ по п. 1 отличается тем, что изготавливают заготовку прессованием засыпки из гранул под давлением 100–700 МПа.

5. Способ по п. 1 отличается тем, что СВС-процесс иницируют нагревом заготовки воздушным теплоносителем до 500–600 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 30–60 мин.

«Бюллетень». — 2015. — № 10.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

Министерство образования и науки Украины
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ПАО «УкрНИИОгнеупоров имени А. С. Бережного»



Международная научно-практическая конференция

«Пятые научные чтения имени академика НАНУ А. С. Бережного «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких и неметаллических материалов»

к 90-летию кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей»

11–14 октября 2016 г.

г. Харьков, Украина



Тематика конференции:

Секция 1. Керамические материалы и огнеупоры: от теории к практике

Секция 2. Химия и технология вяжущих и композиционных материалов

Секция 3. Физико-химические основы технологии конструкционных, в том числе наноструктурных материалов

Секция 4. Стеклоэмали и стеклокомпозиционные материалы и покрытия.

Контактная информация:

Федоренко Елена Юрьевна fedorenko_e@ukr.net
+380507130335, +380632970313

Саввова Оксана Викторовна savvova_oksana@ukr.net
+380502010444

Корогодская Алла Николаевна korogodskaya@yandex.ru
+380662296068

Воронов Геннадий Константинович voronov1976@ukr.net
+380661449973



УДК 666.76+669].061.3 (470)

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (7–8 апреля 2016 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС 7–8 апреля 2016 г. состоялась четырнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магnezит».

Тематика конференции:

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

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

логический институт, Уральский федеральный университет, Южно-Уральский государственный университет, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Литва), а также научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также зарубежные фирмы и их представительства в России.

• Конференцию открыл проректор по науке и инновациям НИТУ МИСиС профессор д. т. н. **М. Р. Филонов**.

• В работе конференции приняла участие делегация Группы «Магnezит», которую возглавил **Л. М. Аксельрод**, технический директор компании, председатель оргкомитета конференции. Он выступил с докладом «Конкуренция на металлургическом рынке — двигатель для конкуренции на российском рынке огнеупоров». От Группы «Магnezит» также выступили **С. В. Данильченко** с докладом «Группа «Магnezит» на рынке огнеупорной продукции РФ» и **Т. В. Ярушина** (Т. В. Ярушина, Л. М. Аксельрод) с докладом «Факторы износа и оптимизация микроструктуры периклазошпинелидных огнеупоров для футеровки РН-вакууматоров».

• О разработке эффективных огнеупоров для металлургических агрегатов, в том числе неформованных и теплоизоляционных материалов, их эксплуатации в агрегатах черной металлур-

гии рассказали **В. В. Скурихин** (А. В. Сакулин, В. В. Скурихин, О. С. Кузнецова, А. Н. Иксанова, А. А. Коваленко, АО «Боровичский комбинат огнеупоров») в докладе «Повышение технического ресурса алюмосиликатных огнеупорных изделий оптимизацией состава и структуры», **В. А. Перепелицын** (А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев, Д. А. Коротаев, В. А. Перепелицын, ОАО «Динур») в докладе «Производство плавящего диоксида циркония в ОАО «Первоуральский динасовый завод», **В. В. Горбунов** (А. В. Юрков, Е. А. Кондратьев, В. В. Горбунов, Богдановичское ОАО «Огнеупоры») в докладе «Импортозамещающие виды продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры», **Э. О. Аймбетова** (Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан) в докладе «Физико-химические свойства нового состава алюмохромсодержащих огнеупоров, полученных методом СВС», **В. А. Мусевич** (А. В. Можжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич,

А. П. Дука, А. В. Витовский, ООО «ТД «БКО») в докладе «*Опыт эксплуатации огнеупорной продукции в ПАО «Северсталь»*», **Р. А. Чеглов** (Э. А. Вислогузова, Л. Фолько, Р. А. Чеглов, Д. Палмизано, М. Е. Федькин, ООО «Север Рефракториз») в докладе «*Видение огнеупорной футеровки в заплечиках доменной печи*», **Ю. А. Сербиков** (Б. Л. Красный, Ю. А. Сербиков, И. А. Иконникова, ЗАО «НТЦ «Бакор») в докладе «*Анализ службы корундомуллитокриониевых керамических огнеупоров КМЦ для выстилки рабочего слоя подины методической нагревательной печи нагрева сортовых заготовок*».

Тезисы докладов В. В. Горбунова, Э. О. Аймбетовой, В. А. Мусевича, Р. А. Чеглова и Ю. А. Сербикова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2016 г.

- О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятия — производители высококачественных огнеупорных изделий, бетонов, связующих для производства огнеупоров и брикетирования металлургических отходов, а также создатели современных сталеразливочных систем, оборудования для работы с горячими газами, для механической обработки огнеупоров, для оценки их качества, для аналитического контроля и автоматизации: **М. В. Краснянский** (И. В. Егоров, А. Ю. Попов, М. В. Краснянский, ООО «Кералит») в докладе «*Основные концепции ресурсо- и энергосберегающей футеровки днища сталеразливочного ковша*», **О. Б. Воронина** (ООО ТПП «Феррокомплекс») в докладе «*Исследование влияния состава стартовой смеси сталеразливочного ковша на ее эксплуатационные свойства*», **А. А. Коростелёв** (А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков, А. А. Чернышев, А. Е. Сёмин, К. Н. Бельмаз, А. Н. Божеско, В. В. Казаков, А. В. Косоногов, ООО «ВПО Сталь») в докладе «*Преимущества использования стопоров-моноблоков с магнезиальной головной частью*», **Р. В. Зубащенко** (ЗАО «ПКФ «НК») в докладе «*Исследование структуры и свойств высокотемпературных теплоизоляционных изделий, армированных алюмосиликатным волокном*», **В. К. Лялин** (ООО «СпецОгнеупорКомплект») в докладе «*Применение теплоизоляционных бетонов в комбинированной футеровке*», **А. А. Кийк** (И. В. Кормина, А. А. Кийк, ООО «Полипласт-УралСиб») в докладе «*Использование связующих ООО «Полипласт-УралСиб» при брикетировании металлургических отходов производства с разной влажностью*», **К. И. Иконников** (К. И. Иконников, А. А. Кондрукевич, Н. С. Съёмщиков, А. В. Беляков, М. Л. Косточка, ООО «ВПО Сталь, РХТУ им. Д. И. Менделеева, АНО «Центр Химических Экспертиз») в докладе «*Структурные*

изменения в связующем при службе периклазоуглеродистых огнеупорных изделий», **Е. И. Гордеев** (В. И. Золотухин, Е. И. Гордеев, А. Г. Головкин, Д. А. Провоторов, Г. И. Ильин, ООО НПП «Вулкан-ТМ») в докладе «*Сталеразливочные системы нового поколения: опыт и перспективы*», **С. И. Церман** (С. И. Церман, А. В. Беляков, ООО «Дельта» ГК «Адель», РХТУ им. Д. И. Менделеева) в докладе «*Алмазосодержащие сегменты с комбинированной структурой в инструменте для механической обработки твердых хрупких материалов*», **И. Ф. Шлегель** (ООО «Инта-Строй») в докладе «*Жаровой вентилятор компании «Инта-Строй»*», **Н. В. Яковлев** (ООО «Брукер») в докладе «*Современный рентгеновский анализ в огнеупорной промышленности*», **А. Е. Букреев** (ООО «Термо Техно Инжиниринг») в докладе «*Инжиниринговые решения «Термо Техно» в области аналитического контроля и автоматизации*».

Тезисы докладов М. В. Краснянского, А. А. Коростелёва, Р. В. Зубащенко, К. И. Иконникова, Е. И. Гордеева, С. И. Цермана, И. Ф. Шлегеля и Н. В. Яковлева опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2016 г.

- На конференции выступили известные ученые — д. т. н. **И. Д. Кашеев** (И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, С. А. Поморцев, А. Г. Валуев, Ю. А. Борисова) с докладом «*Армирование углеродистыми волокнами периклазоуглеродистых огнеупоров*» и д. х. н. **А. В. Беляков** (РХТУ им. Д. И. Менделеева) с докладом «*Современные достижения в технологиях технической керамики*», а также сотруники научно-технических центров, институтов РАН, высших учебных заведений: **В. П. Тарасовский** (В. П. Тарасовский, Б. Л. Красный, В. И. Кошкин, К. В. Малютин, А. В. Резниченко, Р. А. Новосёлов, МАМИ, ЗАО «НТЦ «Бакор», Севастопольский государственный университет) с докладом «*Исследование влияния размера и формы частиц порошков электрокорунда на их аутогезию*», **П. М. Бажин** (А. М. Столин, П. М. Бажин, А. П. Чижиков, Д. В. Кузнецов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, НИТУ МИСиС) с докладом «*Разработка защитных покрытий для повышения стойкости прессовой оснастки при производстве огнеупорных материалов и изделий*». От СПбГТИ (ТУ) выступила **Т. Б. Чистякова** (Т. Б. Чистякова, С. А. Суворов, В. В. Козлов, И. В. Новожилова, Д. В. Кузнецов, М. А. Костицын, СПбГТИ (ТУ), НИТУ МИСиС) с докладом «*Электронная информационно-образовательная среда для подготовки и повышения квалификации специалистов металлургических предприятий в области технологий производства и эксплуатации инновационных огнеупорных материалов*». От НИТУ МИСиС выступили **Н. И. Полушин** с

докладом «Иновационный алмазный инструмент нового поколения для обработки огнеупоров» и **А. М. Беленький** (А. М. Беленький, А. М. Бурсин, А. А. Улановский, С. И. Чибизова) с докладом «Совершенствование тепловой работы нагревательных печей станов горячей прокатки», от Южно-Уральского государственного университета — **С. П. Салихов** (В. Е. Рошин, С. П. Салихов, А. В. Рошин, С. А. Брындин) с докладом «Получение ожелезненного магнезиального флюса и первородного железа путем металлизации кусковой сидеритовой руды» и **Д. А. Речкалов** (В. А. Абызов, Е. Н. Ряховский) с докладом «Клеи и ячеистые жаростойкие бетоны на основе модифицирующих фосфатных связующих и глиноземистых промышленных отходов». От Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса (Литва) выступили **Р. Стонис** (А. Куджма, Р. Стонис, А. Красниковс, В. Антонович, Е. Шкамат, О. Чернашеюс, Е. Спудулис) с докладом «Влияние наноксида графена на гидратацию высокоглиноземистого цемента и свойства жаростойкого бетона» и **Р. Борис** (Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис, А. Куджма) с докладом «Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, к воздействию щелочных солей».

Тезисы докладов И. Д. Кащеева, В. П. Тарасовского, П. М. Бажина, Т. Б. Чистяковой, С. П. Салихова, Д. А. Речкалова, Р. Стониса и Р. Борис опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2016 г.

• Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся новейших разработок огнеупоров для ДСП, конвертеров, РН-вакууматоров, сталеразливочных ковшей: «Новейшие разработки РХИ для ДСП и конвертера» (**Ш. Пишек**, ООО «РХИ Восток»), «Эффективные концепции использования огнеупоров для РН-вакууматоров для повышения стойкости и оптимизации затрат на огнеупоры» (**Р. Фехнер**, компания «Weerulin», Германия), «Оптимизация стойкости продувочных огнеупоров стальнойша» (**Э. Дж. Вебстер**, компания «РА-НА-GE Feuerfeste Erzeugnisse GmbH & Co. KG», Германия). С докладом «О попытках прогнозирования эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых огнеупоров» выступил **М. А. Мальков** (компания «Mayerton Refractories

Ltd»), с докладом «Новая диспергирующая добавка для огнеупорных бетонов, содержащих микрокремнезем» — **П. С. Гудовских** (ООО «Кернеос»), с докладом «Современные представления о плавленных и спеченных огнеупорных заполнителях» — **М. Шнабель** (компания «Almatis GmbH», Германия).

В конференции принял участие профессор **Е. М. М. Эванс** из Центрального металлургического научно-исследовательского института (CMRDI), г. Каир, Египет. Его доклады: «Оптимальные условия изготовления известково-натриевого пеностекла из промышленных отходов с использованием наночастиц AlN» и «MgO-CZ-клинкер из египетского магнезита/доломита для цементной промышленности».

Тезисы докладов Р. Фехнера и Э. Дж. Вебстера опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2016 г.

• С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**. На конференции зарегистрированы 254 участника из 108 предприятий из семи стран. В конференции приняли участие делегации России, Украины, Казахстана, а также Германии, Люксембурга, Австрии и Египта. Всего было заслушано 42 доклада. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» пришло около 108 тезисов, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 3. Презентации некоторых докладов будут представлены на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru в разделе «Размещение материалов конференции». Доклады, поступившие от авторов в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала.

По окончании конференции были подведены итоги конкурса «Инженеры будущего». Участникам конкурса были вручены грамоты и ценные подарки. Дипломы первой степени получили М. О. Сенина (аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева) и Б. Б. Хайдаров (аспирант НИТУ «МИСиС»). ■

Получено 07.04.16

© **Г. Г. Гаврик** (ООО «Функциональные наноматериалы»), 2016 г.

Фото — Т. П. Кошкина

(ООО «Функциональные наноматериалы»)





М. Р. Филонов



Л. М. Аксельрод



В. А. Мусевич



В. А. Перепелицын



С. В. Данильченко



В. В. Горбунов



М. Шнабель



П. С. Гудовских



Т. Б. Чистякова



Ш. Пишек



Н. И. Полушин



Р. Фехнер



М. А. Мальков



М. В. Краснянский



К. И. Иконников



А. В. Беляков



Т. В. Ярушина



Э. Дж. Вебстер



П. М. Бажин



В. П. Тарасовский



Е. И. Гордеев



Р. А. Чеглов



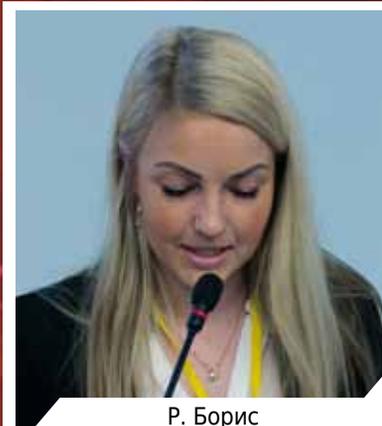
Р. Стонис



И. Д. Кащеев



О. Б. Воронина



Р. Борис



В. К. Лялин



А. А. Коростелёв



Э. О. Аймбетова



Ю. А. Сербиков



А. М. Бельный



Е. М. М. Эванс



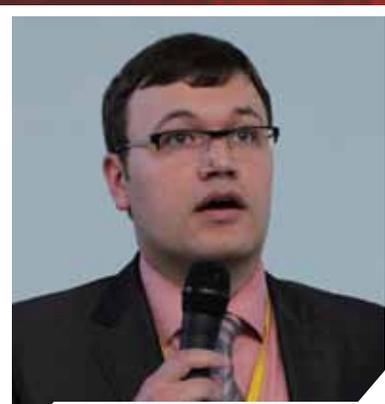
С. И. Церман



В. В. Скурихин



Н. В. Яковлев



А. Е. Букреев



С. П. Салихов



И. Ф. Шлегель



Р. В. Зубашенко

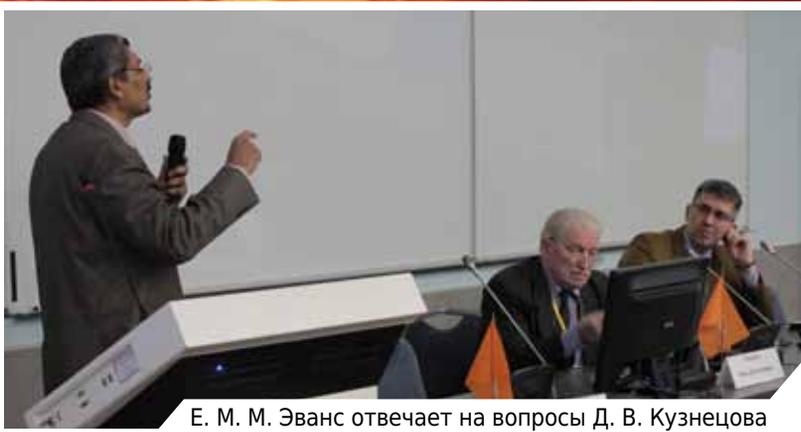


Д. А. Речкалов



А. А. Кийк





Е. М. М. Эванс отвечает на вопросы Д. В. Кузнецова



В. А. Перепелицын задает вопрос



Д. В. Кузнецов. Подведение итогов конкурса «Инженеры будущего»



Награждение участников конкурса «Инженеры будущего»



Награждение участников конкурса «Инженеры будущего»







ABSTRACTS

UDC 666.76:[621.746.329.047:669.18.046.518

Steel teeming ladle – tundish system operational analysis for the billet CCM and the refractory design development of the tundish receiving chamber

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Tochilkin Victor V. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 3–5.

The billet CCM's steel teeming ladle – tundish system's performance is analyzed as well as the steel flow arrangement at the tundish receiving chamber is regarded in the article. It is shown that the new refractory design arrangement influences strongly the parameters of the metal flow inside the tundish receiving chamber. The refractory design improving for the receiving chamber provides the effective metal flows forming at the receiving chamber and the CCM trouble-free operation. Ill. 3. Ref. 11.

Key words: CCM, tundish, nonmetallic inclusions (NI), mathematics simulation, metal flows, refractory structures.

UDC 549.613:666.762.11.001.8

Sillimanite mineral family is the promising import – substituting raw material for the Russian refractory industry

Lepezin G. G. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 6–13.

Sillimanite mineral family (andalusite, sillimanite, kyanite) has the common formula Al_2SiO_5 (62,9 mass percent of Al_2O_3 and 37,1 mass percent of SiO_2). The kyanite mechanical activation lessens by 200–250 °C the temperature when it transforms to mullite, with that the length of firing decreases several dozens of times. The home raw materials involvement into the high alumina refractory production in the light of the modern processing technologies will give the possibility to get rid completely of the foreign commodity dependence and to low by a huge ration the transportation expenses. Just therein the substance of the import-substituting propositions contains. Ill. 3. Ref. 13. Tab. 6.

Key words: sillimanite mineral family (SMF), high-alumina refractories (HAR), silumin, aluminum, kyanite-sillimanite concentrates, kyanite mullitization's kinetics.

UDC 622.411.5:622.06

Dust formation and the approaches to the dust collection while ore dressing in the open pits

Davydov S. Ya., Belov S. V., Cheremisina T. N. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 14–18.

The dust formation is determined in the open pits for the refractories production and its hazard for the operating personnel's health. The dust properties are shown depending on the dust particle size. The known dust-collecting methods and their limitations are regarded. The new high mobility transport carrier is proposed which uses the air layer to pick up and transport the dust-forming bulk materials in the circumstances when the territory is impassable. Ill. 1. Ref. 17. Tab. 1.

Key words: open pits for refractories production, hazard technical process, ore dust, dust collection, high mobility transport carrier (HMTC), labor protection, air layer.

UDC 622.367.8:66.046.44].621.365

The conversion of the vermiculite exergia into the energy of its mechanical transformation when firing in the electric furnace with «zero» module

Nizhegorodov A. I., Zvezdin A. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 19–25.

The process models are regarded in the article for vermiculite heat absorption and temperature conductivity when firing in the electric furnace with «zero» module, which uses the internal heat energy for the mechanical transformation its grains without any external heat source. The models analyses are given taking into account the storage power of both the vermiculite fine fractions and the inert material, and their influence on the bigger fraction's heat absorption and structure formation was estimated. Ill. 6. Ref. 14.

Key words: exergia, vermiculite, electric furnace, heat absorption, temperature conductivity, firing module, «zero» module.

UDC 666.762.2.046.512:66.046.44

The investigation of the HSCS-fused quartz production process. Part 10. About some properties of the cristobalite-containing materials

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 27–33.

The influence of the non-isothermal reheating up to 1500 °C on the shrinkage and crystallization is investigated for the samples of both the quartz ceramics doped with the alkali addition (0,5 % Na_2O) and monolithic fused quartz. The noticeable amount (10 %) of tridymite formation is discovered in the alkali-doped samples with the predominant cristobalite content. In the article some properties of the samples are given after their single heating up to 1500 °C. Depending on the additions content the samples have the open porosity between 6 and 9 %, and the ultimate compressive strength between 130 and 185 MPa. Ill. 8. Ref. 14.

Key words: fused quartz, cristobalite, tridymite, steel-teeming refractories, ultimate strength on bending and compression.

UDC 666.762.14:519.87

Mullite-corundum material on base of RASC high-alumina fireclay

Kashcheev I. D., Bayandina M. A., Bayandina T. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 34–36.

Using the simplex-lattice experiment design method the grain composition was chosen for the RASC high-alumina fireclay to obtain the mullite-corundum material. The optimal fireclay's grain composition was defined which provides the improving of its performance characteristics. Ill. 6. Ref. 7. Tab. 4.

Key words: fireclay, kaolin, grain composition, simplex-lattice experiment design method.

UDC 666.762.2:666.7

Clinkerless complex binder out of refractory wastes and products on its base. Part 3. Complex binder composition's optimization on base of cake and

microgrits and the dependence of its properties on the process conditions

Sokov V. N., Sokov V. V. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 37, 38.

The four-factor analysis was fulfilled in the article to establish correlation between each complex binder component and the temperature of its steaming. The input and output parameters, as well as the factors of stability, arguments' levels of variation, and the relation between the process conditions and the binder stone's physical and chemical properties were defined for both water-saturated and dried state. Tab. 1.

Key words: multi-factor analysis, input and output parameters, arguments' levels of variation, stone's softening factor, new growths, silicate matrix.

UDC 666.762.3:[66.041.57.043.1:666.94(510)

Influence of microstructure on formation of deterioration layer in periclase-hercynite bricks

Jun-hong Chen, Dong-fang Liu, Ming-wei Yan, Peng Jiang, Bin Li, Jia-lin Sun // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 39–43.

The microstructure of the original layer and the cement melt penetrated layer of a used periclase-hercynite brick from a cement rotary kiln with a daily output of 5000 tons for 12 months was studied by XRD, SEM, EDS, and a mercury porosimeter. The results show that the cation diffusion between hercynite and periclase particles in the brick at high temperatures decreases the pore size of the brick. The pore size in the original layer mainly locates in the range of 4–20 μ m; the decreased pore size increases the penetration resistance of the cement melt to the inner of the brick and makes the cement melt react with the pore walls better. The components of the matrix pore walls such as MgO and Al₂O₃ dissolve in the cement melt, enhancing the hot properties of the penetrated melt, decreasing the penetration depth, and slowing the formation of the deterioration layer down. The pore structure and the element distribution endow the brick with good thermal shock resistance. Ill. 6. Ref. 22.

Key words: periclase-hercynite bricks, microstructure, cement melt, burning zone of cement rotary kilns.

UDC 666.762.32.022.69.017:620.169.1

Periclase-carbon refractories properties with various amount of graphite in the batch when using the liquid phenol-formaldehyde resin's and graphite's modifiers

Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 44–48.

The effect of the modified phenol-formaldehyde resin and graphite additions on the properties of the fused periclase based periclase-carbon refractories batch with various amount of graphite was investigated in the article. To modify the phenol-formaldehyde resin the ethyl-silicate-40 (ES-40) was used, the graphite was modified by means of sol on base of both ES-40 hydrolysate and 20 % NiCl₂ solution. The production flow sheet was proposed for periclase-carbon refractories with complex component's modification, and an option of the batch composition with both 15–20 % of graphite and converter's lining modifiers having high slag resistivity was regarded. Ill. 4. Ref. 13. Tab. 2.

Key words: periclase-carbon refractories, production flow sheet, modifying, phenol-formaldehyde resin, graphite, slag resistance.

UDC 666.762.32+666.762.62].017:532.934(55)

The effect of nano-sized Fe₂O₃ addition on densification and hydration resistance of MgO–CaO refractories

Kahrizsangi S. G., Nemati A., Shahraki A. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 49–53.

In this work the effect of nano-sized Fe₂O₃ on densification and hydration resistance of MgO–CaO refractories was investigated. Nano-sized Fe₂O₃ were added to MgO–CaO refractories with 2, 4, 6 and 8 wt. % as additives. The hydration resistance was measured by changing the weight of samples after 72 hrs in 25 °C and 95 % relative humidity. Results showed that when the amount of the added nano-sized Fe₂O₃ increased to 8 wt. % the bulk density increased to 3,14 g/cm³ and apparent porosity decreased to 8,20 %. For sample without addition, the mass gain after 72 hours was 1,68 %, which was sharply decreased to 1,27 % by increasing the amount of nano-sized Fe₂O₃. Nano-sized Fe₂O₃ addition led to the formation of some low melting phases such as C₂F (2CaO·Fe₂O₃), CF (CaO·Fe₂O₃) and C₃A (3CaO·Al₂O₃). The formation of these low melting point phases surrounded the CaO and MgO grain, grain boundaries and thus promoted densification of MgO–CaO refractories. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: MgO–CaO refractories, hydration, densification, nano-sized Fe₂O₃, liquid phase.

UDC 666.3/.7:669.7.018-492.2

Ceramic microwave energy absorbers on base of chemically dispersed aluminum-magnesium alloys

Ponomarev S. G., Tarasovskii V. P., Koshkin V. I., Borovin Yu. M. // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 54–57.

The investigating results are given for electrophysical properties of the ceramic materials made out of the powders prepared by means of aluminum-magnesium alloys chemical dispersion. The possibility is demonstrated to use these materials as the volume microwave energy absorbers. It is shown that the high thermal stability of the investigated materials allows to use them as heat-insulating and refractory materials in the thermal units which needs the protection against the microwave radiation. Ill. 2. Ref. 9. Tab. 3.

Key words: ceramic microwave energy absorbers, ultradispersed powders, electrophysical parameters.

UDC 666.3: 621.9.048.4

Micro-machining of the high-density current-conducting ceramics by means of electrical discharge milling. Part 2

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Szalay Tibor, Farkas Balazs // *New Refractories*. — 2016. — No 5. — P. 58–62.

The technological characteristics are investigated for the ceramic blanks micro-machining using the electrical discharge milling. The influence of the impulses length, break-down voltage, voltage amplification factor, peak-point current strength, and of the operating voltage on the groove bottom roughness and on the tool electrode's face wear was established in course of the ceramics VOK71 samples electrical discharge milling. The surface shaping mechanism at electrical discharge milling of the high-density current conducting ceramics samples was proposed and the suggestions on the efficiency upgrading when micro-machining the details of this material are given. Ill. 3. Ref. 19. Tab. 1.

Key words: micro-machining, ceramics, electrical discharge milling, roughness, wear.



ТЕРМООБРАБОТКА

Десятая международная
специализированная выставка

13 - 15 сентября 2016

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 7, залы 1 и 2

Единственная в России выставка
термического оборудования
и технологий

**13 - 14
сентября**

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы; Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов



Факты о выставке 2015 года:

105 экспонентов из **15** стран мира

3022 кв.м. экспозиции

2690 посетителей-специалистов

Информационная поддержка:



Организатор: «Выставочная Компания «Мир-Экспо», ООО

115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,

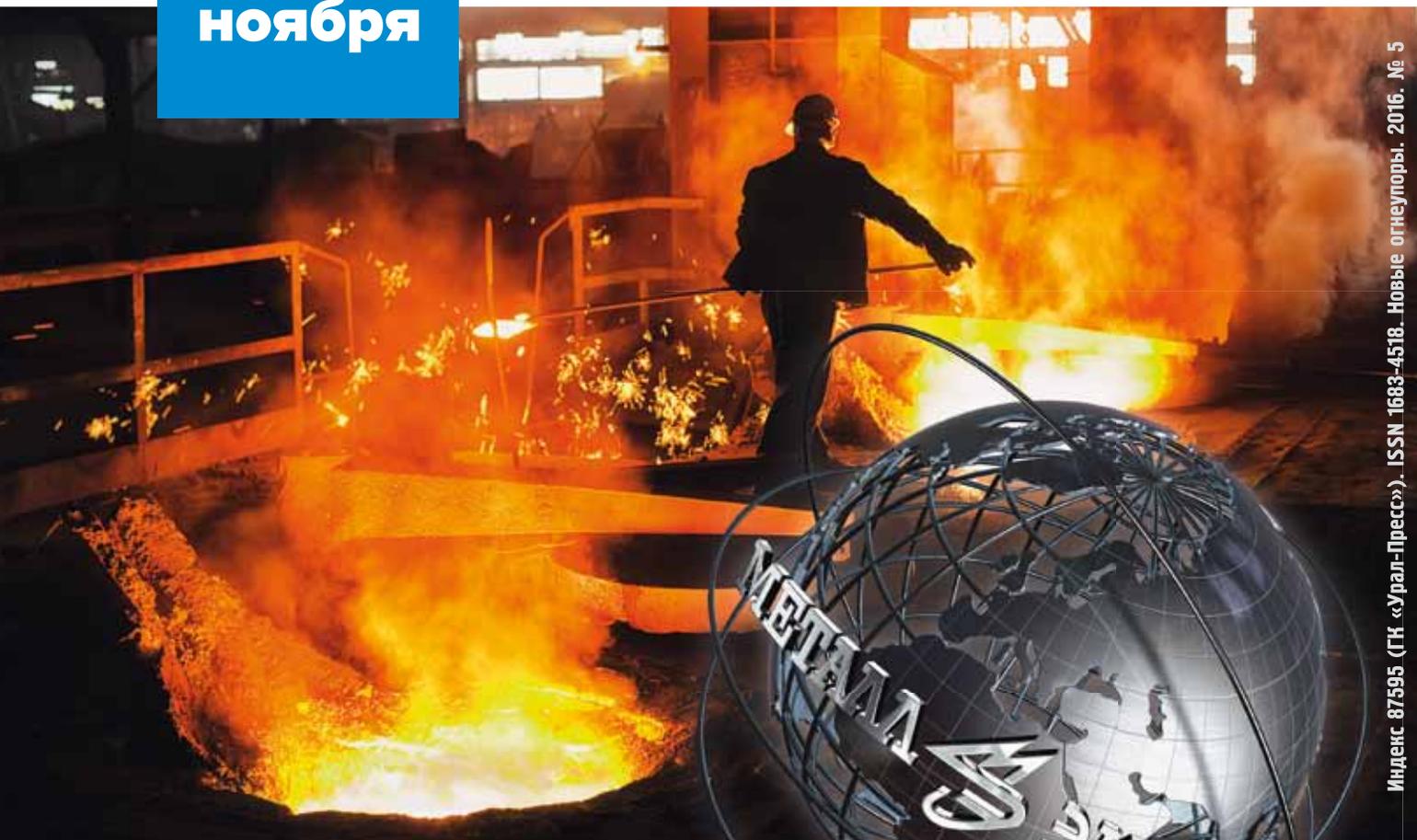
дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620

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

Твиттер: @htexpo_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka

8-11
ноября

Москва, ВДНХ, павильон 75



Индекс 87595 (ГК «Урал-Пресс»). ISSN 1683-4518. Новые огнеупоры. 2016. № 5



22-я Международная
промышленная выставка

МЕТАЛЛ ЭКСПО'2016

www.metal-expo.ru



Металлопродукция
и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2016



Оборудование и технологии
для металлургии и
металлообработки
МеталлургМаш'2016



Транспортные
и логистические услуги
для предприятий ГМК
МеталлТрансЛогистик'2016



Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал
«Металлоснабжение и сбыт»

Оргкомитет выставки:
тел./факс +7 (495) 734-99-66