

НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

## МЕТАЛЛ-ЭКСПО'2014

20-я юбилейная  
международная  
промышленная  
выставка

11-14  
НОЯБРЯ

Москва, ВВЦ, пав. 69, 75



[www.metal-expo.ru](http://www.metal-expo.ru)



11

НОЯБРЬ 2014

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ	
Главный редактор <b>КРАСНЫЙ Б. Л.</b> Зам. главного редактора <b>КАЩЕЕВ И. Д.</b>	
АКСЕЛЬБРОД Л. М.	МОСИНА Т. В.
АНТОНОВИЧ В.	ОВСЯННИКОВ В. Г.
АНЦИФЕРОВ В. Н.	ОРДАНЬЯН С. С.
БАРИНОВ С. М.	ОЧАГОВА И. Г.
БЕЙЛИНА И. Ю.	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
БЕЛОУСОВА В. Ю.	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
БЕЛЯКОВ А. В.	ПОМОРЦЕВ С. А.
БУРАВОВ А. Д.	ПРИМАЧЕНКО В. В.
ВЕРЕЩАГИН В. И.	ПЫРИКОВ А. Н.
ВИКУЛИН В. В.	СЕМЧЕНКО Г. Д.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.	СИЗОВ В. И.
ГУРИН А. А.	СМИРНОВ А. Н.
ДАВЫДОВ С. Я.	СОКОВ В. Н.
ДОРОГАНОВ В. А.	СОКОЛОВ В. А.
ДРУЖИНИН Г. М.	СУВОРОВ С. А.
ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
КОНАКОВ В. Г.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.	ТРАВИЦКОВА А. Н.
ЛУКИН Е. С.	

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 05.11.14. Формат 60×84 1/8.  
 Бумага мелованная  
 Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50  
 Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Кузин В. И.** Способы повышения энергоэффективности футеровки тепловых агрегатов . . . . . 5

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Кондратьев Е. А., Горбунов В. В.** Новые виды продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры» . . . . . 11

**Гороховский А. М., Беклемышев Е. В.** Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур» . . . . . 15

**Воронов Г. В., Антропов М. В., Глухов И. В.** Газодинамика в рабочем пространстве современной дуговой сталеплавильной печи . . . . . 23

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Кашчев И. Д., Земляной К. Г.** Диффузия углерода в периклазе при плавке. . . . . 26

**Щекина Т. И., Батанова А. М., Курбыко Т. Н., Пыриков А. Н., Григорьев Б. Н.** Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплава . . . . . 31

**Кукарцев В. А., Абкарян А. К., Бабкин В. Г.** Исследование фазового состава отработанной кварцовой футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты рентгеновскими методами . . . . . 44

**Васин А. А., Тарасовский В. П., Рыбальченко В. В., Омаров А. Ю.** Пористая керамика из порошков, полученных методом химического диспергирования сплава Al–Mg (20 мас. %) . . . . . 47

**Аксельрод Л. М., Маряев И. Г., Платонов А. А., Мельникова Д. Р.** Совершенствование методов определения размеров кристаллов плавяного периклаза . . . . . 50

**Григорьев С. Н., Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Салаи Тибор, Фаркаш Балаж.** Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 3 (окончание) . . . . . 56

**Дзя Лю, Хуэбин Чжан, Хайцзюнь У, Цзисян Ху, Цзэлинь Вань, И Фэн.** Оценка кинетики спекания пористой SiC-керамики . . . . . 62

## ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам . . . . . 67

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Термообработка-2014 . . . . . 70

Памяти Леонида Петровича Соркина . . . . . 72

**Abstracts** . . . . . 74

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Kuzin V. I.** Methods for thermal vessels lining's energy efficiency enhancement. . . . . 5

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Kondrat'ev E. A., Gorbunov V. V.** New production of Bogdanovichskii JSC «Refractories» . . . . . 11

**Gorokhovskii A. M., Beklemyshev E. V.** JSC «Dinur»'s non-shaped refractories . . . . . 15

**Voronov G. V., Antropov M. V., Glukhov N. V.** Gas dynamics in the smelting room of the modern electric arc furnace . . . . . 23

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G.** Periclase carbon diffusion when smelting . . . . . 26

**Shchekina T. I., Batanova A. M., Kurbyko T. N., Pyrikov A. N., Grigor'ev B. N.** Comparative research of the chrome-periclase and periclase-carbonaceous refractories resistance against the nickel industry melts (experimental data). 1. The chrome-periclase refractory behavior in presence of metal-slag and slag melts. . . . . 31

**Kukartsev V. A., Abkaryan A. K., Babkin V. G.** X-Ray phase composition investigation for the normal frequency induction crucible furnace's spent quartzite lining . . . . . 44

**Vasin A. A., Tarasovskii V. N., Pybal'chenko V. V., Omarov A. Yu.** Porous ceramics made of chemically dispersed Al–Mg (20 weight percent) alloy powders . . . . . 47

**Aksel'rod L. M., Marasev I. G., Platonov A. A., Mel'nikova D. R.** The improvement of fused periclase crystal sizing methods. . . . . 50

**Grigor'ev S. N., Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Tibor Salai, Balazh Farkash.** Technology characteristics of pin holes electric erosion machining for the high-density ceramics. Part 3 (conclusion) . . . . . 56

**Jia Liu, Xuebin Zhang, Haijun Wu, Jixiang Hu, Zelin Wan, Yi Feng.** Sintering kineticsevaluation of porous SiC ceramics. . . . . 62

## INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories . . . . . 67

## INFORMATION

Heat Treatment-2014 . . . . . 70

Memory of Leonid Petrovich Sorokin. . . . . 72

**Abstracts** . . . . . 74



В. И. Кузин (✉), генеральный директор

ЗАО «ПКФ «НК», г. Белгород, Россия

УДК 666.76.043.2:669.1.043.1

## СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ\*

Описана деятельность холдинга «НК-Теплохиммонтаж» и его подразделений, касающаяся новых технологий для ускорения строительства высотных сооружений и снижения тепловых потерь в печах обжига, а также проектирования теплоизоляционного слоя для футеровки тепловых агрегатов. Приведены характеристики огнеупоров, выпускаемых компанией «НК», — легковесных огнеупоров и бетонов марки НК.

**Ключевые слова:** теплоизоляция, футеровка, технология скользящей опалубки, тепловые потери, легковесные огнеупоры.

**В** России многие компании используют устаревшие технологии 60-х годов прошлого столетия. Некоторые компании предлагают узкую специализацию — только производство огнеупоров или только монтаж определенных видов футеровки. Современные реалии требуют значительных вложений в НИОКР, модернизацию механизмов для проведения работ, затраты на обучение персонала, изучение современных огнеупорных материалов. Существует считанное число компаний, которые имеют возможность предложить комплекс услуг в области строительства тепловых агрегатов — от проектирования отдельных узлов до производства необходимых огнеупорных и теплоизоляционных материалов, их монтажа. В статье идет речь об одной из таких компаний — холдинге «НК-Теплохиммонтаж» и современных решениях для тепловых агрегатов различных отраслей промышленности.

### Скоростное строительство высотных сооружений

Технология скользящей опалубки признана оптимальной для возведения дымовых труб и силосных башен. Главный принцип действия технологии скользящей опалубки состоит в процессе непрерывного подъема опалубочной конструкции по вертикали одновременно с выполнением обычных рабочих процессов: установкой опалубки, армированием, бетонированием

и завершающей обработкой поверхности. Скользящая опалубка позволяет возводить конструкции с постоянным и переменным сечением, а также сложные объекты конической формы с наклонной осью. Строительство с применением скользящей опалубки всегда происходит монолитным образом, т. е. без холодных швов.

В сутки опалубка вместе с корпусом постройки поднимается вверх на несколько метров. Работы ведутся 24 ч в сутки. Подъем осуществляется непрерывными шагами от 20 до 25 мм через четко заданные временные интервалы. Скорость скольжения составляет от 3 до 5 м в сутки.

«ТХМ-Монолит» — одно из подразделений холдинга «НК-Теплохиммонтаж», имеет патент на возведение монолитных труб одновременно с возведением внутренней футеровки. Это позволяет сократить срок строительства трубы с 6 до 1 мес. На рис. 1 показан монтаж дымовой трубы новой обжиговой машины Михайловского ГОКа; 100-м труба была построена за 30 сут вместе с футеровкой и покраской. При строительстве использовали собственные мобильные растворобетонные узлы, бетононасосы, способные подавать бетон на высоту до 200 м.

Лаборатория холдинга «НК-Теплохиммонтаж» контролирует на каждом этапе образцы исходных материалов — песок, цемент, щебень — и после замеса на соответствие образцов требованиям ГОСТов и СНИП. Поэтому приходится доставлять песок, щебень и керамзит за несколько тысяч километров, с Урала, в связи с несоответствующим качеством материалов центральной части России для строительства высотных сооружений.

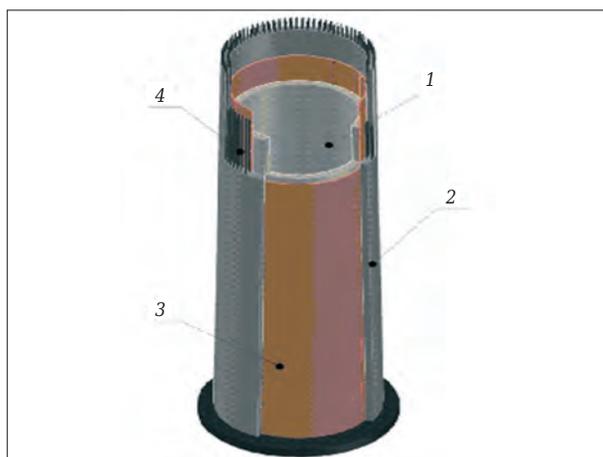
С помощью скользящей опалубки можно быстро возводить любые сооружения — мо-

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).

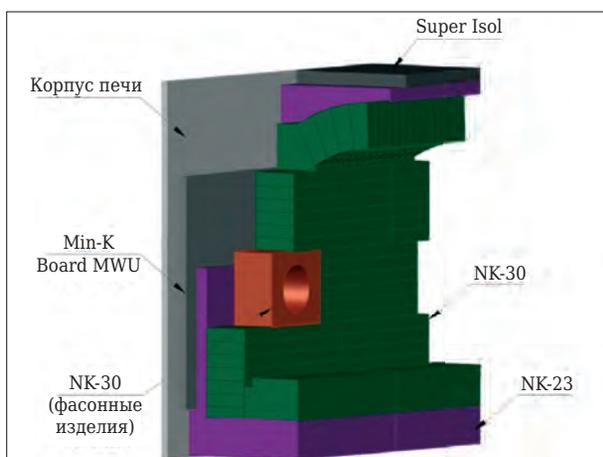


В. И. Кузин

E-mail: wladkuzin@gmail.com



**Рис. 1.** Схема монтажа монолитной футеровки трубы в разрезе: 1 — монолитная теплоизоляционная футеровка; 2 — несущая железобетонная оболочка; 3 — разделительная мембрана; 4 — арматура



**Рис. 2.** Схема футеровки водородной печи ОАО «Электросталь» по проекту компании «Теплохиммонтаж»

стовые колонны, монолитные здания. Четыре силоса Каспийского завода листового стекла были построены за 100 сут. Традиционная технология возведения требует не менее 1 года на строительство.

**Снижение тепловых потерь в печах обжига**

В 2013 г. в компанию «Теплохиммонтаж» (еще одна компания холдинга «НК-Теплохиммонтаж») поступило техническое задание от ОАО «Электросталь» на выполнение футеровки водородной электрической печи. Назначение печи — обработка холоднокатаной ленты в атмосфере водорода. Содержание кислорода в водороде менее 0,002 %. Лента перемещается в печи с помощью 15 водоохлаждаемых роликов, изготовленных из жаропрочной стали. Максимальная температура в печи 1260 °С. Заказчиком поставлена задача — за-

**Таблица 1. Сравнительные характеристики теплопроводности микропористых плит различных производителей**

Температура, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)	
	Min K Board MWU	Super 1100 E
200	0,022	0,07
400	0,025	0,09
600	0,035	0,10
800	0,044	Н. д.

менить существующую футеровку, выполненную из кирпича, не производимого в настоящее время, уменьшить тепловые потери через стенки печи и добиться однородности температурного поля печи по зонам.

Проектным отделом компании «Теплохиммонтаж» был разработан проект, основанный на материалах футеровки, производимых в группе компаний «НК-Теплохиммонтаж». Для футеровки были использованы уникальные материалы, позволяющие получить необходимый результат. Рабочий слой футеровки был изготовлен из формованных огнеупоров марки NK-30 компании «НК». Огнеупоры NK-30 отличаются высокими температурой применения — 1550 °С и стойкостью к восстановительной среде. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0,01 %. Для снижения теплотерь в изоляционном слое футеровки стен была применена микропористая плита Min K Board MWU (рис. 2), теплопроводность которой ниже, чем у любого известного изоляционного материала, в несколько раз. В качестве классического теплоизоляционного материала выбрана кальцийсиликатная плита Super 1100 E, производитель — компания «Skamol», Дания (табл. 1). Снижение температуры на броне составило на стенах 52 (81 %) и 27 °С (36 %). При использовании микропористой изоляции Min K Board MWU еще и на своде получили бы аналогичное снижение температуры, однако заказчик принял решение ограничиться только стенами. На рис. 3 показан монтаж огнеупоров.

**Проектирование теплоизоляционного слоя футеровки с высокими температурой применения и термостойкостью**

Еще одно подразделение холдинга — компания «НК», которая непосредственно занимается производством огнеупоров; в табл. 2 представлены легковесные огнеупоры марки НК. Изделия NK-23 — NK-26 — ультралегковесные, используются в качестве изоляционного слоя и характеризуются повышенными прочностью и температурой применения. Изделия

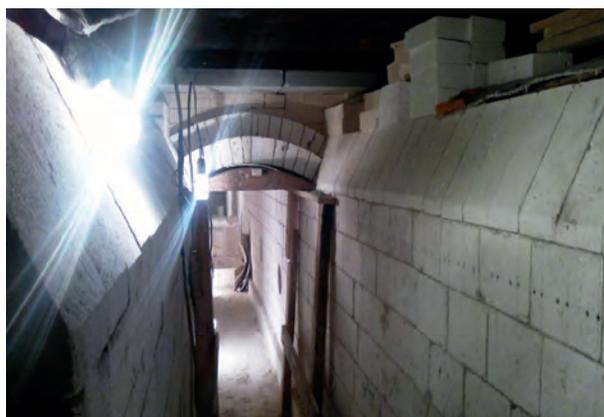


Рис. 3. Монтаж огнеупоров НК-30 в футеровке водородной печи ОАО «Электросталь»

Таблица 2. Легковесные огнеупорные изделия НК

Название	Максимальная температура применения, °С	Отличие от аналогов
НК-23 (ШЛ-0,45)	1250	Низкая плотность
НК-24 (ШТЛ-0,6)	1300	Высокая температура применения, малое содержание примесей (<1,6 %)
НК-25 (ШЛ-0,8)	1350	Аналог изделий МКРЛ-0,8 при более низкой цене
НК-26 (МКРЛ-0,8)	1400	Высокие температура применения и прочность
НК-28 (МКРЛ-1,4)	1450	Высокие термостойкость и прочность
НК-29 (МЛЛ-1,35)	1500	Высокие термостойкость и прочность, низкое содержание примесей (<1 %)
НК-30 (КЛ-1,1)	1550	Отсутствие примесей (<0,05 %), высокая прочность

НК-28 – НК-30 — упрочненные, из особочистого сырья, характеризуются высокой термостойкостью, применяются для рабочего слоя футеровки. Изделия НК-28 и НК-29 применяют в качестве аналогов изделий КЛ-1,3 в печах нагрева, закалки, цинкования при невысоком содержании восстановительного газа, изделия НК-30 — в печах с восстановительной средой (>60 % восстановительного газа), в химических и нефтехимических комплексах как химически стойкие теплоизоляционные материалы с высокой температурой применения.

Использование изделий НК в рабочем слое футеровки печи позволяет значительно сократить теплотери, снизить общую массу футеровки или ее толщину. На рис. 4 показан снимок зерна заполнителя волокнистого строения, произведенного в компании «НК». Снимок получен с помощью растрового электронного микроскопа. Из рис. 4 видно, за счет чего возникает высокая термостойкость материала, — зерна прочного легковесного заполнителя с керамическими длинными волокнами обеспечивают прочность материала при резком нагреве и охлаждении футеровки.

В 2009 г. на НЛМК в цехе ПХПП была проведена реконструкция агрегата непрерывного

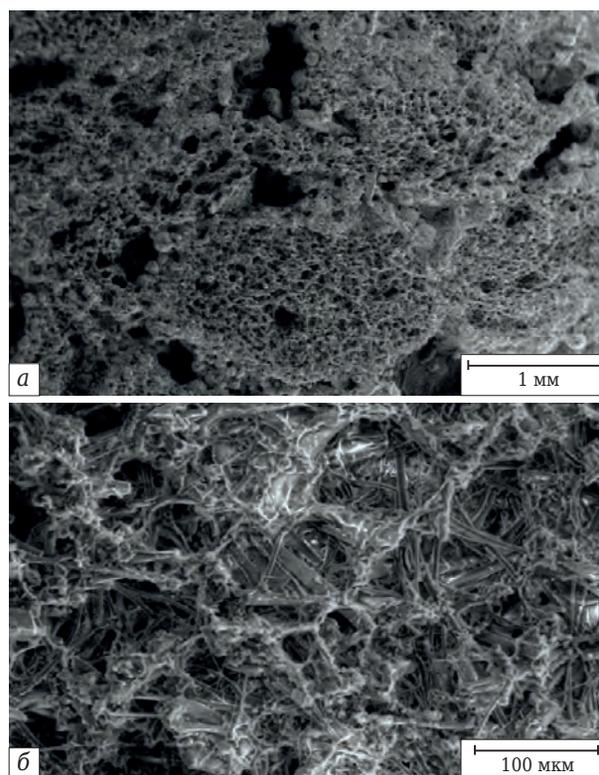


Рис. 4. Микрофотографии зерна изделия НК-29 при 67-кратном (а) и 600-кратном увеличении (б)

Таблица 3. Бетоны НК, производимые компаний ПКФ «НК»

Группа бетонов	Отличительные признаки
Изоляционные бетоны NK-Light	Низкая теплопроводность Температура применения от 1000 до 1450 °С Способ нанесения — заливка или торкретирование
Низко- и малоцементные наливные бетоны NK-Cast	Высокая термостойкость Не требовательны к точной дозировке воды Не требует специальных интенсивных смесителей на месте нанесения Не требуется специальный и долгий график сушки Возможность изготовления бетонов под заказ
Низко- и малоцементные торкрет-бетоны NK-Gun	Не требовательны к точной дозировке воды Не требуется специальный и долгий график сушки Возможность изготовления бетонов под заказ



Рис. 5. НЛМК, печь непрерывного горячего цинкования АНГЦ-3 после двух лет работы, 2011 г. (проект компании «Теплохиммонтаж»)

горячего цинкования АНГЦ-3 (рис. 5). Вместо изделия КЛ-1,3 были использованы изделия НК-29. Агрегат эксплуатируется в сложном режиме — в случае разрыва трансформаторной ленты стены должны выдерживать возможные ударные нагрузки от падения ленты. Кроме того, при разрыве происходит подача жидкого азота в печь, и температура за несколько секунд снижается с 1300 до 800 °С. Изделия НК-28 и НК-29 прекрасно справились с этой задачей — после 2 лет эксплуатации трещин или сколов на изделиях не было обнаружено. При реконструкции футеровки периодической печи обжига корундовой керамики Речицкого фарфорового завода в 2010 г. (рис. 6) огнеупоры



Рис. 6. Речицкий фарфоровый завод, периодическая печь (проект компании «Теплохиммонтаж»)

НК-29 были использованы вместо изделий КЛ-1,3 при температурах 1500–1550 °С, как более дешевый аналог.

Главное различие бетонов NK-Cast, NK-Gun, NK-Light (табл. 3) — цена. За счет рационального подхода к логистике и выбора оптимальной стоимости сырьевых материалов. При этом китайские добавки, которые влияют на качество (реактивный глинозем, микрокремнезем, тиксотропные и ускоряющие добавки), не используются — поставки осуществляются только от качественных производителей из Европы. ■

Получено 09.04.14  
© В. И. Кузин, 2014 г.

# ЗАО ППК «ТХМ-Керамаш»

309515, Россия, г. Старый Оскол Белгородской обл., ст. Котел, Промузел,  
площадка Монтажная, проезд Ш-6, здание № 1



## Уважаемые господа!

Желая в большей степени соответствовать ожиданиям и потребностям заказчика компании **ЧАО «Керамаш»** (г. Славянск, Украина) и **ООО «НК-Теплохиммонтаж»** (г. Старый Оскол, Россия) решено создать проектно-производственную компанию «Теплохиммонтаж-Керамаш» ЗАО.

Цель компании **ЗАО ППК «ТХМ-Керамаш»** (г. Старый Оскол, Россия) — расширение и углубление совместной деятельности по реализации проектов строительства современного термического оборудования на предприятиях РФ и стран СНГ.

Компания **ЗАО ППК «ТХМ-Керамаш»** занимается проектированием, изготовлением и поставкой под «ключ» нового термического оборудования, модернизацией устаревшего действующего оборудования для термической, химико-термической обработки и нагрева металлов, сплавов и деталей машин металлургических и машиностроительных заводов и предприятий на территории РФ.

### **ЗАО ППК «ТХМ-Керамаш» разрабатывает энергоэффективные инженерные решения и производит:**

- печи для нагрева и термообработки металлов, сплавов, деталей машин с газовым и электрическим нагревом
- печи для обжига неметаллических материалов и изделий с газовым и электрическим нагревом
- печи для сушки и проковки различных материалов и изделий с газовым и электрическим нагревом
- комплектующие изделия для термического оборудования (изделия из жаропрочных бетонов, горелочные камни, волокнистая теплоизоляция и др.)
- автоматизированные системы управления нагревом

### **ЗАО ППК «ТХМ-Керамаш» предоставляет полный комплекс услуг по следующим направлениям:**

- обследование и экспертиза термического оборудования
- проектирование термического оборудования
- строительство термического оборудования
- все виды монтажных и пусконаладочных работ
- технологическая и режимная наладка термического оборудования
- проектирование и изготовление фундаментов, систем дымоудаления и вентиляции
- сервисное и постгарантийное техническое обслуживание термического оборудования

Более подробную информацию о выпускаемой продукции, оказываемых услугах и внедренных объектах можно найти на сайтах: [www.futeroevka.ru](http://www.futeroevka.ru); [www.keramash.ru](http://www.keramash.ru)

Приемная: (4725) 46-96-01, коммерческий отдел: (4725) 44-97-01, факс: (4725) 32-92-43  
E-mail: [general@futeroevka.ru](mailto:general@futeroevka.ru), [tthm-keramash2014@yandex.ru](mailto:tthm-keramash2014@yandex.ru)

РЕКЛАМА



**БОГДАНОВИЧСКОЕ ОАО**  
**«ОГНЕУПОРЫ»**

Богдановичское  
открытое акционерное общество  
по производству огнеупорных материалов  
Богдановичское ОАО «Огнеупоры»

Россия, 623530, Свердловская область,  
г. Богданович, ул.Гагарина, д.2  
тел./факс (34376) 4-77-45, 4-72-14, 2-26-73  
тел. (34376) 2-21-07, 2-14-60  
e-mail: General@ogneupory.ru

РЕКЛАМА

[www.ogneupory.ru](http://www.ogneupory.ru)





**Е. А. Кондратьев**, технический директор,  
**В. В. Горбунов** (✉), зам. технического директора –  
 начальник отдела инжиниринга

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

УДК 666.76.001.8

## НОВЫЕ ВИДЫ ПРОДУКЦИИ БОГДАНОВИЧСКОГО ОАО «ОГНЕУПОРЫ»

Приведен ассортимент новых видов продукции, выпускаемых Богдановичским ОАО «Огнеупоры». Указаны основные направления деятельности предприятия, касающиеся обеспечения роста объема продаж огнеупорной продукции.

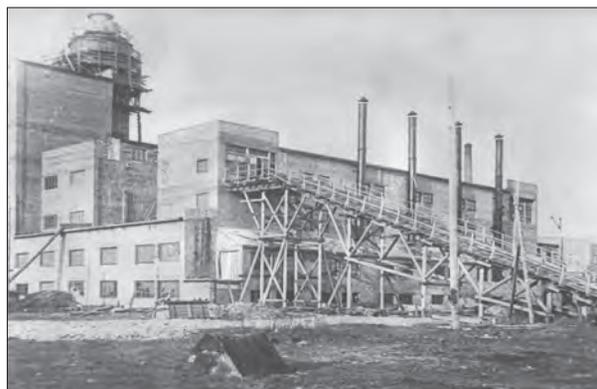
**Ключевые слова:** дизайн-проект футеровки, аутсорсинг, неформованные материалы, стартовые смеси, мертели, торкрет-массы, корундографитовые изделия, стойкость футеровки.

**В** 2013 г. огнеупорное производство Богдановичского ОАО «Огнеупоры» отметило свое 75-летие. История предприятия неразрывно связана с историей становления и развития огнеупорной отрасли всей страны. За этот период был пройден путь от начала освоения Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин и выпуска рядового шамота до одного из самых мощных в России производителей огнеупорной продукции практически всех типоразмеров и модификаций.

Создание качественной огнеупорной продукции, отвечающей всем пожеланиям заказчика, во все времена считалось сложной задачей, но в последние годы в связи с мощным развитием металлургического комплекса, модернизацией нефтехимической промышленности, наращиванием энергетического потенциала страны потребители огнеупоров начали предъявлять к огнеупорной продукции особо жесткие требования. Это обусловлено постоянным повышением производительности тепловых агрегатов за счет внедрения в первую очередь интенсивной продувки кислородом и новых прогрессивных высокотемпературных процессов. В этой связи Богдановичское ОАО «Огнеупоры» непрерывно занимается исследованием, разработкой и внедрением новых видов огнеупорной продукции, ориентируясь не только на изменения, происходящие у потребителя, но и на новые направления развития науки, техники и производства.

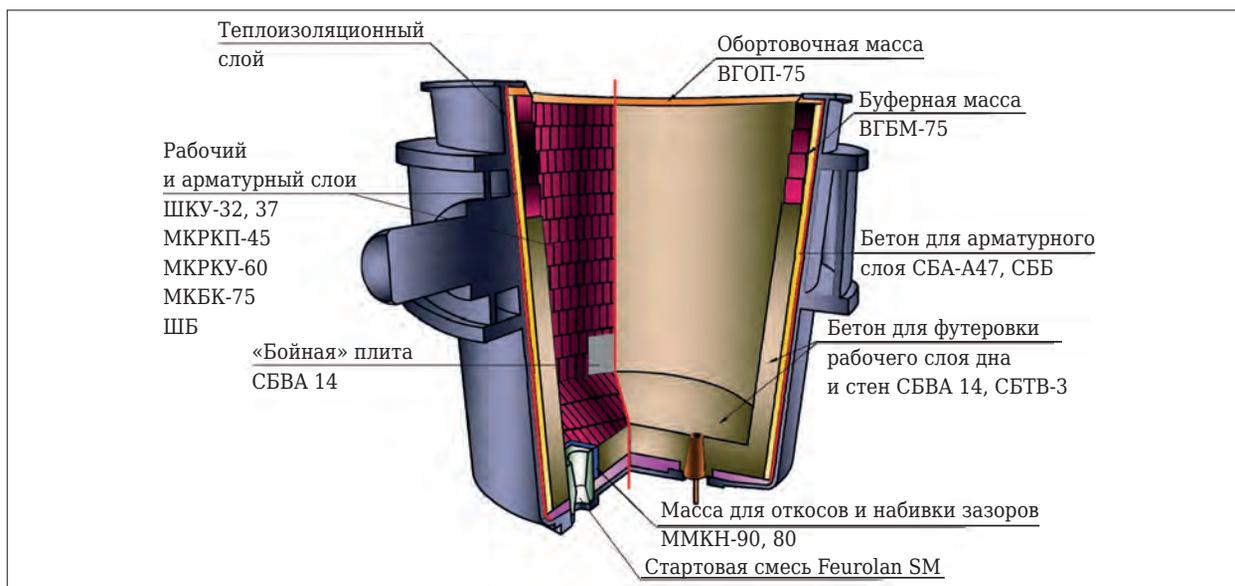
Новая команда руководства во главе с генеральным директором А. В. Юрковым видит

будущее предприятия не только в постоянном обновлении продукции, способной быстро и полностью удовлетворить требования потребителя, но и в решении его проблем с учетом конъюнктуры современного огнеупорного рынка. Это — разработка дизайн-проекта, поставка опытной огнеупорной продукции, шеф-монтаж футеровочных работ с последующим эксплуатационным сервисным обслуживанием всех типов тепловых агрегатов (аутсорсинг).



Первые шаги Богдановичского огнеупорного завода. На нижнем фото надпись: «Богдановичский шамотный завод. 15.10.34 г.»

✉  
 В. В. Горбунов  
 E-mail: V.Gorbunov@ogneupory.ru



Дизайн-проект футеровки сталеразливочного ковша

Одним из примеров такого подхода является передача трех тепловых агрегатов (промежуточных ковшей) ЭСПЦ филиала ООО «УГМК-Сталь» МЗ «Электросталь Тюмени» для их полного эксплуатационного обслуживания в режиме фул-сервиса недавно созданному дочернему подразделению Богдановичского ОАО «Огнеупоры» — ООО «Огнеупор-Сервис». Внедрение такой схемы взаимоотношений уже на предварительном этапе позволило снизить численность и затраты на содержание персонала, занятого футеровочными и ремонтными работами, при гарантированной стойкости футеровки; уменьшить удельные затраты на применение огнеупорных материалов в технологическом процессе выплавки и разлива стали. Сотрудничество предприятия «УГМК-Сталь» и Богдановичского ОАО «Огнеупоры» носит и деловой, и творческий характер. Используя инжиниринговые возможности, специалисты Богдановичского ОАО «Огнеупоры» в короткие сроки выполнили несколько дизайн-проектов футеровки тепловых агрегатов (с подбором отечественного огнеупорного материала), которые позволят не только увеличить их стойкость, но и улучшить качественные показатели стали. Некоторые новые виды собственной продукции предприятия проходят промышленное опробование в тепловых агрегатах, находящихся на сервисном обслуживании, что в принципе исключает предвзятое отношение к испытываемому материалу из-за взятых на себя гарантийных обязательств по стойкости футеровки.

Помимо продвижения аутсорсинговых услуг на внешнем рынке предприятие в полной

мере нацелено на наращивание объема перспективных видов огнеупорной продукции, позволяющих конкурировать на равных не только с отечественными производителями, но и с зарубежными. В первую очередь продолжает развиваться производственный участок по выпуску неформованных огнеупорных материалов. В основной ассортимент продукции участка входит производство огнеупорного бетона различного состава и назначения на основе шамота, муллита, боксита, андалузита и корунда. Огнеупорная продукция изготавливается на современном оборудовании и по технологии ведущих европейских производителей. Для получения отличных служебных характеристик при производстве бетонных смесей и масс используют компоненты известных зарубежных фирм.

Одним из самых востребованных видов продукции участка являются тяжелые бетоны (кажущаяся плотность до 3,2 г/см<sup>3</sup>), которые по своим физико-химическим параметрам предназначены для изготовления монолитной футеровки сталеразливочных и промежуточных ковшей, футеровки малых сводов электропечей, подин нагревательных печей и некоторых изделий металлопроводки МНЛЗ (гнездовые блоки, перегородки, металлоприемники, «бойные» плиты). Основное преимущество применения этих бетонов — высокая стойкость футеровки тепловых агрегатов и изделий при низких трудозатратах. Так, стойкость дна сталеразливочного ковша ЭСПЦ ЗАО ВМК «Красный Октябрь», выполненного по бетонной технологии, составила более 1200 плавов.

В многочисленный ассортимент выпускаемых бетонов входят легковесные теплоизоляционные бетоны с температурой применения от 1200 до 1550 °С и кажущейся плотностью от 0,6 до 1,5 г/см<sup>3</sup>. Бетоны являются теплоизоляционно-конструкционными материалами, обладают коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью и механической прочностью, достаточной для монтажа и эксплуатации. Теплоизоляционные бетоны востребованы на предприятиях топливно-энергетического комплекса — в футеровке агрегатов для сжигания газа, в трубчатых печах нефтеперерабатывающего производства, в стенах и сводах нагревательных печей, а также на вновь строящихся предприятиях по сжиганию химических отходов.

На участке в промышленных масштабах налажен выпуск хромсодержащих стартовых смесей, предназначенных для защиты канала ковшевого стакана сталеразливочных ковшей от преждевременного проникновения металла. Все основные требования металлургов к физико-химическим свойствам стартовых смесей, обеспечивающие свободное истечение металла из ковша при его открытии (высокая текучесть, отсутствие спекания при термическом и химическом воздействии расплава металла), четко соблюдены. Это обусловлено как постоянным контролем технологии производства со стороны отдела технического контроля, так и контролем над конечным анализом готовой продукции со стороны испытательной лаборатории ЦЗЛ, одной из самых опытных в огнеупорной отрасли. Свидетельством этому служат положительные результаты, полученные при проведении испытаний смесей на ряде предприятий России (ОАО НСММЗ, ОАО «Ижсталь», ЗАО ВМК «Красный Октябрь», ООО РЭМЗ).

Один из последних успешных проектов — выпуск и реализация продукции, которая является не совсем традиционной для Богдановичского ОАО «Огнеупоры»; речь идет о продуктовой линейке изделий на основе оксида магния. В промышленных объемах реализован выпуск торкрет-масс с различным содержанием MgO, применяемых в рабочем слое футеровки промежуточного ковша. Новый вид продукции характеризуется постоянством объема, имеет высокие термостойкость, шлакостойчивость и механическую прочность. Превосходные служебные характеристики масс помогли положительно зарекомендовать себя при проведении испытаний на металлургических предприятиях России и ближнего зарубежья. В самое ближайшее время для удовлетворения постоянно растущих потребностей производственные мощности участка будут



Своды ДСП и агрегата печь-ковш

перенесены в новый цех, оборудованный современными печами для термообработки изделий и агрегатами по производству новых видов продукции. Большой потенциал для дальнейшего развития сферы деятельности компании и принципиального расширения новых видов продукции в этом направлении заключается в ее сотрудничестве с Китаем, Японией и с другими зарубежными партнерами.

На предприятии постоянно внедряются новые технологии производства корундографитовых изделий, используемых в металлостроительстве МНЛЗ для регулирования потока стали: ковшевых стаканов, защитных труб, стопоров-моноблоков и погружаемых стаканов, получаемых изостатическим прессованием. Главная функция всех изделий — свести к минимуму вторичное окисление металла во время непрерывной разливки стали и обеспечить высокое качество готового металлопроката. Таким образом, группа разработчиков корундографитовых продуктов обеспечивает растущий спрос металлургов на более чистые марки стали.

Перспективным выглядит и недавно созданный производственный участок, специализирующийся на выпуске высокомагнезиальных и алюмосодержащих флюсов, при применении



Производственные участки завода

которых у металлургов достигаются следующие технологические показатели:

- увеличение срока эксплуатации тепловых агрегатов за счет снижения агрессивного воздействия шлака на огнеупоры;
- нанесение качественного гарнисажа на футеровку за счет оптимальной жидкотекучести шлака;
- раннее и устойчивое вспенивание шлака, обеспечивающее полное экранирование электрических дуг;
- улучшение процесса шлакообразования и рафинирующих свойств шлака.

Помимо отработки инновационных направлений обеспечивается также производство традиционной алюмосиликатной продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры» в объемах, удовлетворяющих требования потребителя. При этом происходит постоянное обновление ассортимента. Так, расширен состав мертелей (от шамотного до корундового), разработаны новые модификации набивных масс. Совершенствуется технология производства плавящихся материалов.

Расширение номенклатуры производимой продукции, особенно неформованной, предполагает ее успешную реализацию только при условии наличия у потребителя необходимого оборудования — бетоносмесителей, торкрет-установок. Это особенно актуально при пере-

ходе на современные технологии футерования тепловых агрегатов морально и физически устаревших цехов. Богдановичское ОАО «Огнеупоры» является единственным официальным представителем фирмы «VELCO GmbH» в России, специализирующейся на поставке эксклюзивного оборудования, необходимого для замешивания и нанесения новых видов огнеупорных бетонов и масс. Взаимовыгодным примером такого сотрудничества служат внедрение качественно новых технологий футерования тепловых агрегатов с параллельной поставкой необходимого качественного оборудования на некоторые предприятия РФ.

Обеспечение постоянного роста объема продаж продукции является одним из самых важных направлений деятельности, заданных маркетинговой стратегией Богдановичского ОАО «Огнеупоры». Основные направления включают:

- оптимальный и дифференцированный подход к ценообразованию продукции;
- создание торгово-технических представительств;
- расширение географии дистрибьюторской сети;
- диверсификация производства по отраслям промышленности и регионам.

Также четко обозначены следующие основные направления деятельности, обеспечивающие эффективное развитие компании:

- реализация производственной программы — повышение конкурентоспособности за счет достижения оптимального соотношения между себестоимостью и качеством продукции;
- реализация инвестиционной программы — приоритетные направления капиталовложений, минимизация риска и максимизация доходности.

В целом генеральным директором Богдановичского ОАО «Огнеупоры» обозначена основная стратегическая цель развития предприятия: увеличение доли предприятия на рынках огнеупорной продукции и услуг России и стран ближнего и дальнего зарубежья.

Следует отметить, что Богдановичское ОАО «Огнеупоры» несмотря на полную «заточенность» на развитие и обновление производства является социально-ориентированным предприятием с крепкой позитивной репутацией, поддержкой корпоративных ценностей, с соблюдением трудового законодательства и стабильной заработной платой. ■

*Получено 09.09.14*

© Е. А. Кондратьев, В. В. Горбунов, 2014 г.



А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев (✉)  
ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.32.001.8

## НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «Динур»\*

Представлен ассортимент современной огнеупорной продукции, выпускаемой ОАО «Динур». Приведены характеристики формованных и неформованных огнеупоров, а также показатели их службы в различных тепловых агрегатах.

**Ключевые слова:** крупнокристаллический периклаз, легированный корунд, желобные, леточные, бетонные массы, ковшевые огнеупоры, корундографитовые изделия.

Первоуральский динасовый завод основан в 1932 г. как специализированное предприятие по выпуску динасовых огнеупоров. Сегодня кроме кремнеземистых материалов и динасовых изделий для коксовых, электросталеплавильных, стекловаренных печей и воздухонагревателей доменных печей, а также других тепловых агрегатов завод выпускает широкую гамму как формованных, так и неформованных огнеупоров магнезиального, глиноземистого и алюмосиликатного составов для известкового, аглодоменного, сталеплавильного и прокатного производств. Из общего объема выпускаемой заводом продукции около 97 % потребляется черной и цветной металлургией и машиностроением. Доля новых видов огнеупоров в товарной продукции, выпускаемой заводом, составляет более 60 %. Очередной этап развития завода связан с освоением выпуска корундографитовых защитных труб, стопоров-моноблоков, стаканов-дозаторов, погружаемых стаканов для разлива стали на МНЛЗ; в конце 2005 г. произведен запуск новой технологической линии, выпущены первые партии изделий по импортной лицензионной технологии. На сегодняшний день эта продукция внедрена на 10 металлургических предприятиях РФ.

В I квартале 2012 г. ОАО «Динур» создало СП «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd», которое выпускает периклазосодержащие материалы и изделия как обожженного, так и термообработанного углеродсодержаще-

го типа на территории КНР. Ассортимент выпускаемой продукции включает комплектную футеровку конвертеров, дуговых сталеплавильных печей, вакууматоров, промежуточных ковшей, сталеразливочных ковшей для современных технологий разлива стали, включающих обработку стали на агрегатах печь-ковш (АПК) и вакууматорах. Основным фактором для создания предприятия является наличие собственной высококачественной сырьевой базы — это магнезит, добываемый на собственных рудниках провинции Ляонин в количестве 2 млн т в год. Запасы магнезита составляют 500 млн т, или 250 лет. Плавка магнезита на высококачественный крупнокристаллический периклаз производится собственными мощностями на 48 действующих печах методом плавки на блок. Готовый периклаз отличается от продукции других производителей высокой основностью (не менее 2) и низким содержанием SiO<sub>2</sub> (0,3–0,5 %).

Для снижения удельного расхода огнеупоров ОАО «Динур» предлагает следующую продукцию: желобные бетоны и леточные массы, ковшевые огнеупоры, футеровку конвертеров, магнезиальные массы для конвертеров, ДСП, сталеразливочных и промежуточных ковшей, алюмосиликатные бетонные массы, корундографитовые изделия.

### **Желобные и леточные массы** **Футеровка системы желобов доменной печи**

Желобные массы ОАО «Динур» успешно применяются на предприятиях России (табл. 1, 2). Массу ВГМВ-155, которая применяется для изготовления бетона, разрабатывали для обеспечения требований металлургов к повышению технологичности заливки бетона как в шлаковом поясе, так и в зоне чугуна. Это достигнуто:

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).



Е. В. Беклемышев  
E-mail: bekl@dinur.ru

**Таблица 1. Характеристика желобных масс ОАО «Динур»**

Показатели	ВГМВ-155 (ТТ 202-88-2011)	ВГМВ-15 (ТУ 1523-032-00187085-2008)
Массовая доля (на прокаленное вещество), %:		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	55	70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	1,5	1,5
CaO, не более	2	2
Массовая доля SiC, %, не менее	28	20
Предел прочности при сжатии после термообработки при 1000 °С, МПа, не менее	50	30
Кажущаяся плотность после термообработки при 1000 °С, г/см <sup>3</sup> , не менее	2,75	2,80
Зерновой состав, %:		
остаток на сетке № 6	7–13	Не более 10
проход через сетку № 0063	28–34	Не менее 25

**Таблица 2. Показатели работы наливных желобных масс ОАО «Динур»**

Предприятие-потребитель	Используемая масса	Удельный расход, кг/т	Количество пропущенного чугуна, т
ММК	ВГМВ-15 (зона чугуна), ВГМВ-155 (зона шлака)	0,244	329412 (один промежуточный ремонт на стойкости 140000–170000 т)
ЕВРАЗ НТМК	ВГМВ-155 (желоб № 2 ДП-5)	0,14 (ванадиевый чугун)	825184 (два промежуточных ремонта через 300000–350000 т)
ЗСМК	ВГМВ-155 (желоба ДП-1, ДП-2, ДП-3)	0,22–0,24*1	150000–270000*2 (торкретирование через каждые 50000 т)
ЧМК	ВГМВ-15, ВГМВ-155 (желоба ДП-1)	0,20	100000*2
НЛМК	ВГМВ-15, ВГМВ-151С, ВГМТ-16 (желоба № 1,4 ДП-5)	0,345*1	150000–200000*2

\*1 С горячими ремонтами торкретированием или подбивкой.  
\*2 Между ремонтами подбивкой.

– за счет введения новой пофракционной композиции SiC в оптимальном количестве 28 % в сочетании с диспергирующими добавками и реактивными глиноземами фирмы «Almatis», что обеспечивает наилучшие эксплуатационные свойства бетона в обеих зонах;

– за счет использования легированных корундов собственной разработки и производства, обеспечивающих высокую термостойкость, исключающих разрыхление и «прокозление» при длительной эксплуатации при сохранении огневых свойств.

Использование собственных корундов с особыми свойствами, производимых на основе российской сырьевой базы, дало не только необходимые эксплуатационные показатели, но и высокую конкурентоспособность относительно материалов зарубежных производителей. В настоящее время в инженерном центре ОАО

«Динур» разработан состав массы ВГМВ-155, позволяющий сократить длительность выдержки в шаблоне до 6–8 ч (при текущем времени 20–24 ч), с общей длительностью сушки и разогрева 60 ч (при текущем общем времени 92 ч). Также решен вопрос снижения электрической нагрузки на двигатель смесительных устройств с помощью введения новых диспергирующих добавок фирмы «Elkem». Показатели работы наливных желобных масс приведены в табл. 3.

Таким образом, использование собственного корунда с особыми свойствами, производимого на основе российской сырьевой базы, дало не только необходимые эксплуатационные показатели, но и высокую конкурентоспособность относительно материалов зарубежных производителей. Цены на желобные массы ОАО «Динур» на 20–25 % ниже, чем у аналогов, имеющих на рынке.

Таблица 3. Показатели работы набивных желобных масс

Предприятие-потребитель	Зона применения	Средняя стойкость между ремонтами, т чугуна	Удельный расход желобной массы, кг/т чугуна
НЛМК: ДП-4 (2000 м <sup>3</sup> ) ДП-5 (3200 м <sup>3</sup> ) ДП-6 (3200 м <sup>3</sup> )	Главный желоб, транспортные и качающиеся желоба, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	35000–40000	Главный желоб 0,42–0,54* <sup>1</sup> Транспортные желоба 0,04–0,11
	Транспортный желоб, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	Используется как ремонтная масса	Транспортные желоба 0,04–0,11
	Главные, транспортные и качающиеся желоба, набивка футляра, скиммерных плит, перевалов, носков	35000–40000	Главные желоба 0,42–0,54* <sup>1</sup> Транспортные желоба 0,04–0,11
НТМК (ванадиевый чугун), ДП-5, ДП-6 (2200 м <sup>3</sup> )	Транспортные желоба	250000–270000	0,08–0,12
	Качающиеся желоба	Используется как ремонтная масса, 50000–70000	0,15–0,17
ЗСМК, ДП-1, ДП-2, ДП-3 (2200–3000 м <sup>3</sup> )	Как ремонтная масса в транспортных желобах, а также для набивки футляра, перевалов чугуна и шлака, скиммерной плиты	–	0,10–0,12* <sup>2</sup>
ЧМК, ДП-1, ДП-4, ДП-5	Транспортные желоба	–	0,08–0,12

\*<sup>1</sup> С горячими ремонтами торкретированием массой ВГМТ-16.

\*<sup>2</sup> С горячими ремонтами подбивкой массой ВГМН.

Расширение объема потребления бетона ВГМВ-155 в главных желобах доменных печей позволит обеспечить высокую технологичность применения, гарантирует снижение текущих затрат относительно зарубежных аналогов и стойкость между подливками не ниже 250 тыс. т чугуна.

**Леточные массы**

Характеристика леточной массы ВГМЭ-307 по ТТ 202-105–2011 приведена ниже:

Массовая доля, %, не менее:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....52

SiC ..... 9

Коэффициент пластичности (при 40 °С), %, не менее ..... 30

Предел прочности при сжатии после термообработки

при 800 °С в восстановительной среде, МПа, не менее ..... 3,5  
Открытая пористость после термообработки при 800 °С в восстановительной среде, % ..... 29–35  
Содержание летучих веществ, %, не более ..... 13  
Содержание остаточного углерода, %, не менее ..... 15

Показатели работы массы приведены в табл. 4. Практика эксплуатации массы ВГМЭ-307 показала следующее:

- в зависимости от принятой технологии летка вскрывается в основном одним-двумя бурами с пером типа «ласточкин хвост»;
- на выпуске струя чугуна — сформированная, леточный канал за время выпуска практически не разгорается, что обеспечивает выпуск чугуна и шлака в полном объеме в соответствии с расчетными показателями;

Таблица 4. Показатели работы леточной массы ВГМЭ-307 ОАО «Динур»

Предприятие-потребитель	Доменная печь	Объем, м <sup>3</sup>	Длина леточного канала, м	Удельный расход, кг/т
Уральская сталь	№ 4	2000	2	0,395
Чусовской МЗ	№ 2	245	1	0,385
ЧМК	№ 1	2030	2,2	0,355
	№ 5	1719	2	0,385
ЗСМК	№ 1	3000	3	0,360
	№ 2	2000	2,3	0,390
НЛМК	№ 3	2000	2	0,370
	№ 4	2000	2	0,370

Таблица 5. Характеристика ковшевых огнеупоров ОАО «Динур»

Показатели	ВГПУ-80 (ТУ 1579-034-00187085-2004)	ПУГС-ПА (ТУ 1579-034-00187085-2004)
Содержание, %:		
MgO, не более	11	91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	80	3–6
Δm <sub>прк</sub>	6–10	9–12
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	40	35
Открытая пористость, %, не более	9	8

Таблица 6. Показатели работы ковшевых изделий ОАО «Динур»

Предприятие-потребитель	Марка	Средняя стойкость, плавки	Обработка металла на АПК
НЛМК, КЦ-1	ВГПУ-80 + ПУГС-ПА	90	С обработкой на АПК и вакуумированием
НЛМК, КЦ-2	ВГПУ-80 + ПУГС-ПА	73	То же
НТМК, ККЦ	ВГПУ-80 + ПУГС-ПА	85	» »
ЗСМК, ККЦ-2	ВГПУ-80 + ПУШП-1	82–86	С обработкой на АПК
«Ижсталь», ЭСПЦ	ВГПУ-80 + ПУГС-ПА	60	С обработкой на АПК и вакуумированием

– масса имеет термопластические свойства и при серийной эксплуатации поддерживает в удовлетворительном состоянии околелеточное пространство;

– наращивание канала в зависимости от состояния футеровки и необходимой длины канала производится в 1–3 приема. Таким образом исключается применение двух типов масс — для обычного закрытия и для наращивания и восстановления канала;

– длительность выдержки пушки у летки при закрытии выпуска не менее 10 мин;

– при обслуживании пушки: легко чистится носок, подсыхание в нижней части цилиндра и перехода пушки минимальное.

Предварительно можно отметить, что применение массы ВГМЭ-307 обеспечивает не только технологический эффект, исключая использование двух типов леточных масс вместо одной, но и дает существенную экономию как за счет цены за 1 т, так и за счет снижения удельного расхода.

Таким образом, ОАО «Динур» разрабатывает и производит леточные массы на современном техническом уровне, производит подбор состава и свойств масс под заданные условия эксплуатации, обеспечивая стабильное состояние летки, ровный ход выпусков и удельный расход 0,30–0,40 кг/т чугуна, исключая применение масс разного типа при работе леток. Уровень цен на леточные массы ОАО «Динур» ниже, чем у аналогов, имеющих на рынке.

### Ковшевые огнеупоры

Характеристика и показатели работы ковшевых изделий ОАО «Динур» приведены в табл.

5 и 6. На НТМК за 2008–2009 гг. стойкость футеровки сталеразливочных ковшей поднимали планомерно с 60 до 85 плавов для гарантированной надежности работы ковшей и стабильности качества. Высокие эксплуатационные показатели футеровки ковшей на базе стеновых огнеупоров ВГПУ-80 обеспечиваются применением комбинации корунда, легированного разными материалами в разных фракциях огнеупора. В результате этого создается конкретная структура огнеупора для различных условий эксплуатации агрегата.

Таким образом, изделия ВГПУ-80 в зоне металла успешно работают в условиях не только ККЦ, но и ЭСПЦ. По сравнению с периклазоуглеродистыми изделиями отмечены меньшее образование вертикальных трещин и более высокие показатели прочности и термостойкости. Кроме углеродсодержащих изделий высокоглиноземистого и периклазового составов завод выпускает весь комплекс сопутствующих масс — набивных, буферных, пластичных для оборотки, а также наливной бетон, шибберные гнездовые и донные продувочные блоки, «бойные» плиты.

### Футеровка конвертеров

В услуги поставки конвертеров входят проектирование футеровки на базе технического задания потребителя, полный комплект материалов, требующихся для выполнения футеровки: теплоизоляционные материалы, арматурный слой футеровки, массы для набивки технологических зазоров и установки летки, рабочий слой футеровки. В состав футеровки входят современные материалы; применяется стэнди-

рование футеровки дна. Выбор огнеупоров по зонам конвертера определяется накопленным опытом фирмы в эксплуатации конвертеров, условиями эксплуатации, технологии производства стали и обслуживания футеровки по ходу кампании у конкретного потребителя.

Стойкость футеровки конвертеров (табл. 7) СП «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd» с учетом подварки брикетами марки DY-PCB-78, торкретирования цапфенных зон, наведения в шлаке 8–10 % MgO, раздува шлака по

ходу кампании составляет 10–15 тыс. плавов. Для обеспечения высокого уровня стойкости футеровки при отсутствии раздува шлака, наведения по ходу плавки MgO в шлаке при доле небрикетированного лома в шихте до 30 %, но при применении отработанных технологий подваривания и торкретирования применяются изделия класса А, изготовленные с максимально высокими требованиями к качеству сырья. Это крупнокристаллический плавный периклаз (1500–2500 мкм) с содержанием MgO

**Таблица 7. Характеристика огнеупорных изделий для футеровки различных зон конвертеров и ДСП СП «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd»**

Показатели	Днище	Цапфы	Цилиндр	Конус (в зоне слива)	Конус	Летка
Марка изделий	DY-MC-12A	DY-MC-16A	DY-MC-14A	DY-MC-14A(K)	DY-MC-14B(K)	DY-MC-14A(L)
Массовая доля (на непрокаленное вещество), %:						
MgO	≥ 80	≥ 77	≥ 78	≥ 78	≥ 77	≥ 78
CaO	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 1,5
SiO <sub>2</sub>	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 1,3
C	≥ 12	≥ 16	≥ 14	≥ 14	≥ 14	≥ 14
Пористость, %	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0
Прочность, МПа	≥ 40	≥ 30	≥ 35	≥ 35	≥ 35	≥ 35
Символьный код	Марка и номер изделия на торце, обращенном в рабочее пространство					
Цветовой код	Голубой	Синий	Зеленый	Желтый	Красный	Нет
Справочные данные:						
использованный антиоксидант	Al, Si	Al, Si	Al, Si	Al, Si	Al, Si	Al, B <sub>4</sub> C
кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	≥ 3,00	≥ 2,95	≥ 2,97	≥ 2,98	≥ 2,97	≥ 2,98
теплопроводность при 1500 °С, Вт/(м·К)	20	25	22	22	22	–
содержание MgO в сырье, %	≥ 97	≥ 97,5	≥ 97	≥ 98	≥ 97	≥ 98

**Таблица 8. Характеристика неформованных огнеупоров СП «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd»**

Марка	Массовая доля (на прокаленное вещество), %					Зерновой состав, мм	Область применения
	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
DY-MCr20-0,5	≥ 88 (MgO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	–	–	≤ 3,5	–	< 0,5	Периклазохромитовая набивная масса
DY-MCr20-5,0	≥ 88 (MgO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	–	–	≤ 3,5	–	< 5	» »
DY-PT-M80	≥ 80	≤ 3	–	≤ 8	–	< 3	Торкрет-масса промежуточного ковша
DY-G-65 EAF	65–69	≤ 2,5	≤ 6	21–26	≤ 2,5	< 3	Торкрет-масса, полусухое торкретирование, ДСП, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ≤ 0,7 %
DY-G-65 EAF-1	65–69	≤ 2,5	≤ 6	21–26	≤ 2,5	< 3	Торкрет-масса, полусухое торкретирование, ДСП (низкоуглеродистые стали), P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ≤ 0,04 %
DY-G-85 BOF	≥ 85	≤ 10	–	–	–	< 3	Торкрет-масса, полусухое торкретирование, конвертер
DY-G-75 BOF	≥ 75	≤ 10	–	–	–	< 3	То же
DY-G-65 BOF	≥ 65	≤ 20	–	–	–	< 3	» »
DY-DLD85	80–85	6,0–8,0	4,0–5,0	≤ 1,5	–	< 6	Масса для набивки и заправки подины и откосов ДСП
DY-DLD80	75–80	6,0–9,0	5,0–9,0	≤ 1,5	–	< 6	То же
DY-DLD68	65–69	18,0–25,0	4,0–6,0	≤ 1,5	–	< 6	» »
DY-DCT-45	≥ 45 (MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	–	–	≥ 45	–	2–6	Стартовая смесь (засыпка сталевого отверстия) ДСП
STM-32	≥ 32 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO)	–	12,0–22,0	25–45	8,0–14,0	< 1	Стартовая смесь сталеразливочного ковша

98,0–98,5 % при основности не менее 2, высококачественный крупночешуйчатый графит зольностью не более 2 %. Такой вариант футеровки является наиболее дорогостоящим. Он

был применен на 120-т конвертере металлургического предприятия «Yingkou Minmetall» до периода освоения технологии раздува шлака. Стойкость конвертера составляла 6000–6500

**Таблица 9. Характеристика\* алюмосиликатных неформованных огнеупоров ОАО «Динур»**

Продукт	$t$ , °С	$d$ , мм, мельче	$\sigma_{сж}$ (120 °С), МПа	Массовая доля, %			$P_{отк}$ (120 °С), %	$\rho_{каж}$ (120 °С), г/см <sup>3</sup>	$R$ (1300 °С – вода), теплосмены	$t_{н.р}$ , °С
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
<i>Виброналивные бетоны</i>										
МКРБС-45	1600	7	40	45	2	3	18	2,38	12	1620
МКРБС-50	1600	7	35	50	2	1,9	17	2,38	12	1550
МКРТБС-51	1500	7	30	51	2	2	23	2,2	60	1550
МКРБС-53	1650	6	40	53	2	1,7	16	2,43	14	1650
МКРВ-12	1650	5	50	57	1,8	1,2	12	2,75	40	1650
МЛВ-12	1700	5	45	62	1,8	1,2	16	2,7	40	1650
МЛВ	1700	5	45	65	1,8	1,3	17	2,8	40	1650
МЛБС-70	1700	10	40	70	2	1,7	17	2,9	12	1650
ВГБС1-85	1750	6	30	85	2	1,5	18	2,9	20	1530
ВГБС3-85	1750	6	40	85	2	1,5	18	2,9	20	1620
ВГБС3.1-85	1750	10	50	85	2	1,1	18	2,9	20	1620
ВГБС3.2-85	1750	10	60	85	2	1,1	17	2,9	20	1620
<i>Саморастекающиеся бетоны</i>										
МКРБС-55	1650	6	40	55	2	1,7	18	2,43	14	1650
МКБС-75	1650	10	40	75	2	1,5	19	2,7	14	1650
<i>Карбидкремнийсодержащие бетоны (7–10 % SiC)</i>										
МКРБС-48	1650	6	40	48	2	1,7	16	2,43	20	–
МКРБС-57	1650	6	40	57	2	1,2	17	2,6	20	–
ВГККБС-60	1650	8	40	60	2	1,5	19	2,75	20	–
ВГККБС-75	1650	8	40	75	2	1,5	19	2,8	20	–
ВГККБС-80	1650	7	40	80	2	1,5	18	2,95	20	–
<i>Легковесные бетоны</i>										
ВГТБС-1,0	1300	–	5	56	2	3,8	30	1,05	–	–
ВГТБС-1,3	1400	1	8	58	3,8	1,8	20	1,35	–	–
ВГТБС-1,8	1450	4	25	65	3,5	1,7	13	2	–	–
МКРБС-45л	1450	7	30 (1100 °С)	45	2	1,7	25 (1100 °С)	2 (1100 °С)	–	–
<i>Легковесные торкрет-массы (мокрое торкретирование)</i>										
ВГТБС-1,2	1400	1	5 (1000 °С)	45	4,5	2,5	–	–	–	–
ВГТБС-1,7	1450	4	10 (1000 °С)	58	4	2	–	–	–	–
<i>Массы для горячего ремонта (<math>P_2O_5 &lt; 2\%</math>)</i>										
МКРР	1650	5	–	57	–	1,6	–	–	–	–
МКГР-80	1650	3	–	80	–	1,6	–	–	–	–

\*  $t$  – температура службы;  $d$  – размер зерен;  $\sigma_{сж}$  – предел прочности при сжатии;  $P_{отк}$  – открытая пористость;  $\rho_{каж}$  – кажущаяся плотность;  $R$  – термостойкость;  $t_{н.р}$  – температура начала размягчения.

**Таблица 10. Характеристика изделий из кварцевого стекла\***

Показатели	ОКСБ	СКСБ	ТКСБ	КСБМ	КСКСБП	ТКСБП	КСБП
Массовая доля, %:							
SiO <sub>2</sub> , не менее	98	98	98	98	99	99	98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Открытая пористость, %, не более	19	18	20	20	13	13	20
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	15	20	20	–	30	30	–

\* Изделия СКСБ, ККСБП – для защиты струи металла от окисления при непрерывной разливке стали (погружаемые стаканы); ТКСБ, ТКСБП – для защиты струи металла от окисления при непрерывной разливке стали (защитные трубы); ОКСБ – для отжига электротехнической стали (оболочки печных роликов); КСБМ – мелкоштучные из кварцевой керамики (стопоры-втулки и стаканы для полунепрерывной разливки медных сплавов, крышки газоанализаторов, тигли, лодочки, кольца и т. д.); КСБП – прессованные для коксовых печей.

плавков. С запуском технологии раздува шлака стойкость конвертера составила 28000 плавков.

Для комплектации конвертеров РФ на стойкость 3500–6500 плавков на предприятиях с освоенной технологией подварки завалочной стороны, раздува шлака с наведением на большей доле плавков равновесной концентрации MgO в шлаке, но с малой долей брикетированного и легковесного лома предусмотрено следующее:

- качество периклаза и графита, используемых при производстве огнеупоров, относится к классу А, который предполагает обеспечение основности крупнокристаллического плавленного периклаза не менее 2, содержание MgO не менее 97 %, крупность кристалла 900–1500 мкм, зольность крупночешуйчатого графита не более 4 %;

- в футеровке стенированного дна и ванны применены огнеупорные изделия повышенной прочности при содержании углерода 12 %;

- в зоне цапф, где нет возможности производить подваривание брикетами и уход осуществляется торкретированием и раздувом, используют изделия с содержанием углерода 16 %;

- цилиндрическая часть выполнена изделиями с содержанием углерода 14 % — оптимальный вариант механических свойств при достаточно высокой шлакоустойчивости.

Окололеточное пространство, леточные блоки и летка выполнены из изделий с максимально высоким качеством сырьевых компонентов с применением в качестве антиоксиданта карбида бора. Для арматурного слоя футеровки предлагаются изделия DY-MZ-91, являющиеся аналогом известных периклазовых огнеупоров П-91 отечественного производства. Применение арматурного слоя в сочетании с теплоизоляцией Exellong-1000 при толщине остаточного рабочего слоя 50 мм из наиболее теплопроводных огнеупоров с содержанием углерода 16 % дает расчетную температуру на броне 263 °С.

### **Магнезиальные огнеупорные массы для конвертеров, ДСП, сталеразливочных и промежуточных ковшей**

На СП «Dinur (Yingkou) Refractory Materials Co., Ltd» производится целый спектр неформованных магнезиальных материалов, которые

успешно применяются на предприятиях КНР (табл. 8).

### **Алюмосиликатные бетонные массы**

На собственных мощностях ОАО «Динур» освоено производство широкого спектра алюмосиликатных бетонов для футеровки тепловых агрегатов; содержание  $Al_2O_3$  от 45 % (табл. 9).

### **Корундографитовые изделия**

Уже два десятилетия ОАО «Динур» поставляет на НТМК и НКМК, больше 10 лет — на ЗСМК изделия из кварцевого стекла (табл. 10) для непрерывной разливки стали — защитные трубы и погружаемые стаканы; постоянно ведется разработка новых типоразмеров изделий в соответствии с требованиями комбината. В декабре 2005 г. начато производство корундографитовых изделий для непрерывной разливки стали (защитные трубы, стопоры-моноблоки, стаканы-дозаторы, погружаемые стаканы). Технология производства осуществляется изостатическим прессованием.

В 2006–2007 гг. испытаны и внедрены в производство опытно-промышленные партии корундографитовых изделий более чем на 10 металлургических предприятиях. Постоянно идет мониторинг службы изделий, осуществляется доработка изделий по геометрическим и физико-химическим параметрам для повышения их стойкости. Подбирается состав изделий для конкретных условий службы с учетом динамично развивающейся технологии разливки стали на МНЛЗ. На основании проведенной работы можно констатировать, что корундографитовые изделия ОАО «Динур» обеспечивают эксплуатационные показатели на уровне показателей работы импортных аналогов («Shinagava», TUK, RHI, «Vesuvius», «Mayerton», «Dalmond», «Dufenco») и удовлетворяют требования металлургов.

ОАО «Динур» успешно освоило производство погружаемых стаканов и стаканов-дозаторов с продувкой инертным газом под систему быстрой замены. Эти изделия серийно поставляются на НЛМК, успешно испытаны на ЧМК. ■

Получено 03.07.14

© А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев,  
2014 г.

Д. Т. Н. Г. В. Воронов (✉), М. В. Антропов, И. В. Глухов

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

УДК 669.187.2:621.365.2]:662.612.321/322

## ГАЗОДИНАМИКА В РАБОЧЕМ ПРОСТРАНСТВЕ СОВРЕМЕННОЙ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

Представлены результаты анализа движения газовых потоков, создаваемых топливосжигающими устройствами на действующих дуговых сталеплавильных печах, и сформулированы рекомендации по рациональной схеме установки горелок. Контролируемое кольцевое движение аэродинамических потоков в зоне рабочего пространства между стенкой и электродами способствует повышению конвективного теплообмена с твердой холодной шихтой, созданию надежного и равномерного гарнисажного слоя на водоохлаждаемой стенке и снижению осаждения плавильной пыли на электродах. Расчетное исследование выполнено с использованием программы SolidWorks Flow simulation при действительных граничных условиях.

**Ключевые слова:** газодинамика, дуговая сталеплавильная печь (ДСП), топливосжигающие устройства (ТСУ), газовый поток, программа SolidWorks Flow simulation.

Улучшение газодинамики рабочего пространства современной дуговой сталеплавильной печи (ДСП) для обеспечения условий эффективного теплообмена, а также быстрого и равномерного нагрева шихты на всей поверхности ванны является технически сложной задачей. Практика эксплуатации ДСП показывает, что поиск оптимального размещения топливосжигающих устройств (ТСУ) идет эмпирическим путем. Необходимые изменения вносят уже в промышленные образцы, а целесообразность предпринимаемых шагов оценивают по результатам их эксплуатации. Возможность реализации новых идей на действующем объекте всегда ограничена, а организация экспериментальных исследований требует больших затрат времени на подготовку и согласование необходимых работ. В настоящей работе соответствующее исследование проводили с применением средств компьютерного моделирования и инженерного анализа.

В работе использовали 3D-модель печи (рис. 1), которая была предварительно получена в чертежно-графическом редакторе системы КОМПАС-3D, а затем импортирована в приложение программы SolidWorks Flow simulation для расчета газодинамики рабочего пространства. К рассмотрению предложены модели, различающиеся размещением горелочных устройств. В первой модели ТСУ расположены в соответствии с проектом фирмы «Danieli» (ва-

риант А), во второй — исходя из рекомендации [1] по результатам графического анализа схемы распространения газовых потоков внутри печи (вариант Б). Входными параметрами модели выбраны скорость газокислородной смеси на выходе из горелочного сопла и балансовая температура горения. Начальная скорость смеси была определена расчетом по фактическому расходу природного газа и кислорода, балансовая температура продуктов сгорания — исходя из результатов расчета горения природного газа с кислородом. В качестве выходного параметра модели заданы давление перед входом в газоотводящий канал и температура уходящих газов. Согласно статистическим данным [2], на выходе модели были приняты разрежение 50 Па и температура уходящих газов 1600 °С. Эти параметры, а также граничные условия, используемые для расчета двух моделей, оставались неизменными. На рис. 2 показаны тра-

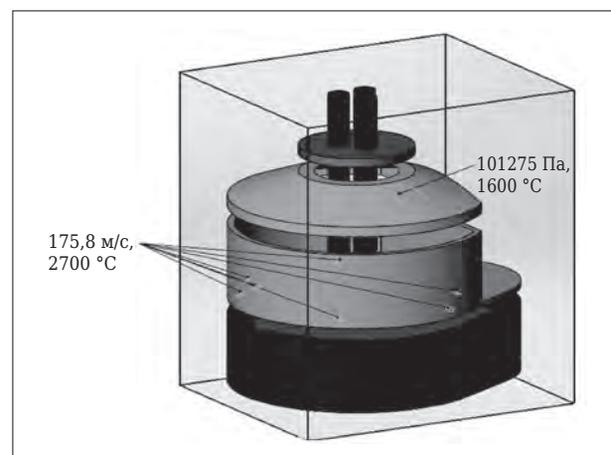


Рис. 1. Сборка модели ДСП в редакторе SolidWorks

✉  
Г. В. Воронов  
E-mail: dinari-sha@yandex.ru

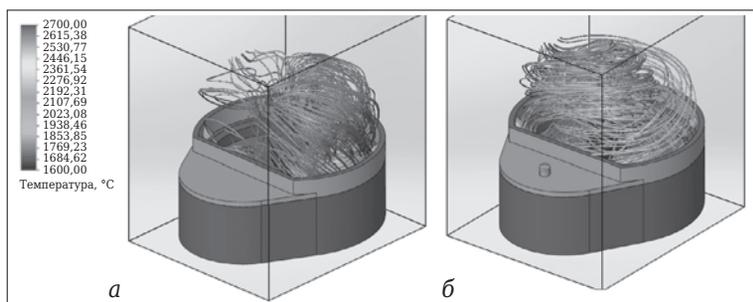


Рис. 2. Траектории движения газовых потоков в объеме рабочего пространства ДСП: а — по варианту фирмы «Danieli»; б — при рекомендованном размещении ТСУ

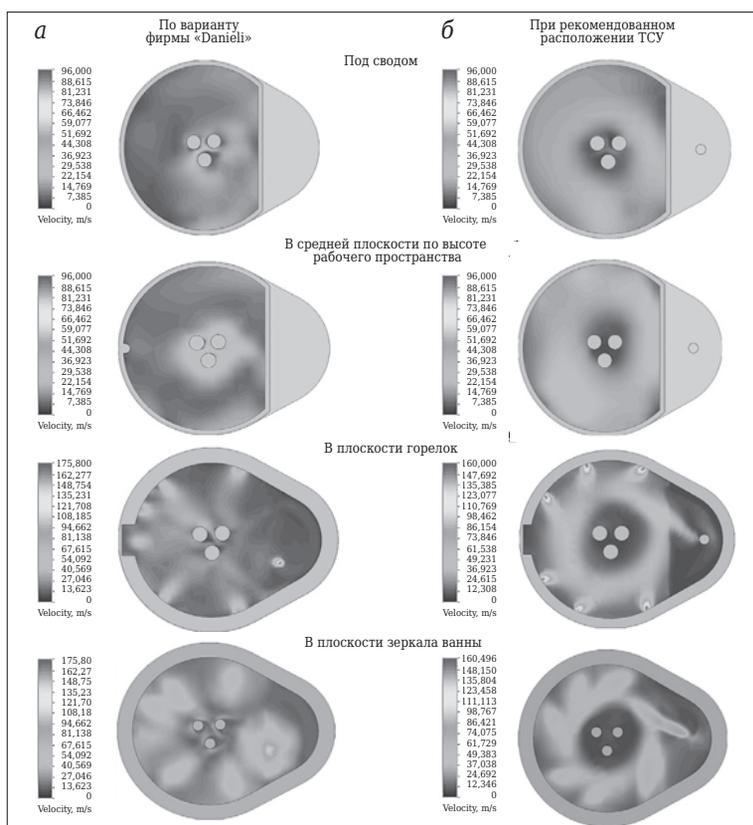


Рис. 3. Поле скорости в горизонтальном сечении рабочего пространства

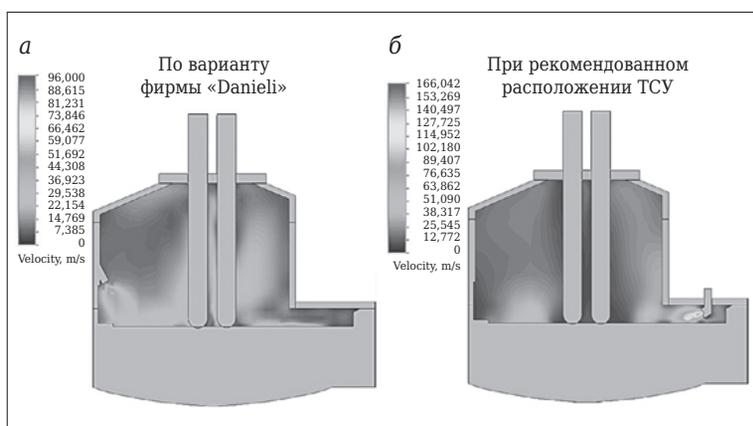


Рис. 4. Поле скорости в продольном осевом сечении печи

ектории распространения газовых потоков внутри рабочего пространства ДСП.

В случае размещения ТСУ по варианту фирмы «Danieli» наблюдается крайне неравномерное распределение продуктов горения. Отмечаются активное движение продуктов сгорания у технологического окна и практически отсутствие его в объеме печи, расположенном в районе эркера. Тангенциальное размещение ТСУ по предложенному варианту способствует организации равномерного рассредоточенного движения в рабочем пространстве газовых потоков.

На рис. 3 показаны скоростные поля газовых потоков в плоскости зеркала ванны, на уровне горелок, по центру высоты рабочего пространства и под сводом. На рис. 4 показано распространение газов в вертикальной плоскости рабочего пространства. В современной ДСП по варианту фирмы «Danieli» продукты горения распространяются радиально в направлении центра печи, достигая поверхности электродов, после чего меняют свое направление движения и уходят в подсводовое пространство. Циркуляция продуктов горения осуществляется в вертикальной плоскости, поэтому омываемая ими поверхность шихты невелика. Сохраняя большой запас тепла, продукты сгорания покидают рабочее пространство через газоотводящий канал. Размещение горелок с тангенциальным направлением факела вызывает горизонтальную циркуляцию продуктов горения у поверхности шихты (см. рис. 2, б). Обеспечивается круговое движение газов в периферийной области рабочего пространства (см. рис. 3), не допускается направленное воздействие потока продуктов горения на поверхность электродов (см. рис. 4). К моменту попадания в подсводовое пространство и канал дымоудаления они совершают до четырех циркуляционных оборотов, имея лучшие условия для передачи тепла шихте. Наиболее

интенсивное движение газов и высокие температуры сосредоточены в нижнем объеме печи у поверхности нагреваемой шихты (см. рис. 3, плоскость зеркала ванны).

В сравнении с вариантом фирмы «Danieli» предложенное расположение горелочных устройств выглядит более предпочтительным. В 2–3 раза увеличена кратность циркуляции газов в горизонтальной плоскости, обеспечены условия для эффективного теплообмена и нагрева шихты. За счет изменений в расположении горелочных устройств зона активного теплообмена может быть расширена более чем на 24 %. Круговое движение газов придает газодинамике ДСП сходство с циклоном, что создает дополнительные условия для осаждения пыли внутри объема печи. Под действием инерционных (центробежных) сил частицы пыли и мелкие капли шлака оседают на охлаждаемой стенке печи и таким образом участвуют в формировании надежного гарнисажа. Эффективность осаждения частиц зависит от их размера, массы и скорости потока газов [3]. Степень осаждения пыли оценивалась двумя методами: «инженерным» и «по теории циклонов» [2]. По результатам моделирования (вариант Б) средняя скорость газов в объеме печи

составила 12 м/с. Определенная по предложенным методикам степень пылеосаждения на боковую стенку составила соответственно 27,1 и 25,6 %.

Особенности движения газов в печи определяют количество оседающей на электроды пыли. Сталеплавильная пыль состоит в основном из оксидов железа, которые в контакте с графитом и при высокой температуре начинают восстанавливаться. Происходит выгорание углерода и разрушение электрода. Возможна эрозия электрода при сходе образовавшихся на его поверхности наслоений. В случае рекомендованного расположения ТСУ степень осаждения частиц на поверхность электродов на порядок ниже (2,7 % в сравнении с 20,7 % по варианту фирмы «Danieli»).

Результаты компьютерного моделирования газодинамики рабочего пространства подтверждают, что рациональное размещение горелочных устройств является важным условием производительной и надежной работы печи. Предложенные рекомендации способствуют улучшению условий службы гарнисажа на водоохлаждаемых поверхностях огнеупорной футеровки и электродов, могут потенциально обеспечить экономию энергоресурсов.

### Библиографический список

1. **Воронов, Г. В.** Особенности аэродинамики в рабочем пространстве современной дуговой сталеплавильной печи / Г. В. Воронов, М. В. Антропов, О. В. Порох // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 19–21.
2. **Тимошенко, Н. С.** Моделирование энергоэффективных решений системы газоудаления дуговой сталеплавильной печи [Электронный ресурс] / Н. С. Тимошенко, А. Н. Семко, С. Н. Тимошенко,

2013. Режим доступа : <http://steellab.com.ua> — свободный. — Рус.

3. **Швыдкий, В. С.** Очистка газов : справочник / В.С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. — М. : Теплоэнергетик, 2002. — 640 с. ■

Получено 15.09.14

© Г. В. Воронов, М. В. Антропов, И. В. Глухов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 2nd Iranian Refractory Symposium

19–20 May 2015 - Esfahan - Iran



Esfahan's Mobarakeh Steel Co.

Organizer

**Iran Refractory Society & Esfahan's Mobarakeh Steel Co**

In Collaboration with

**Iranian Ceramic Society**



Iran Refractory Society

## 2-й Иранский симпозиум по огнеупорам

19–20 мая 2015 г. г. Исфахан, Иран

[www.conf-refractory.org/en/](http://www.conf-refractory.org/en/)

## ДИФФУЗИЯ УГЛЕРОДА В ПЕРИКЛАЗ ПРИ ПЛАВКЕ

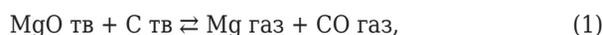
Рассмотрены физико-химические возможности вхождения углерода в структуру плавленного MgO при его кристаллизации из расплава. Установлено, что плавленный периклаз содержит углерод, который при измельчении периклаза концентрируется на поверхности кристаллов MgO. При тонком помоле в вибрационной мельнице концентрация углерода на поверхности частиц MgO выше, чем при помоле в струйной мельнице, и составляет 41,40 и 35,42 мас. % соответственно. Плавка MgO в экспериментальной дуговой электропечи подтвердила возможность получения периклаза, насыщенного углеродом.

**Ключевые слова:** плавленный периклаз, углерод, упругость пара, энергонапряженность, состав поверхности частиц.

**М**атериалы системы MgO–C являются основой большого класса огнеупоров безобжигового типа, изготавливаемых по технологии прессования из порошков оксида магния, графита, функциональных добавок и связок [1]. Для производства периклазоуглеродистых изделий применяют две разновидности оксида магния: плавленный MgO и спеченный периклазовый порошок. Плавленный MgO является наиболее предпочтительным, если необходима максимальная стойкость футеровки. Однако по экономическим соображениям и с учетом балансирования износа футеровки применяют также спеченный MgO или смеси плавленного и спеченного порошка MgO.

Плавленный MgO получают путем плавления на блок в электродуговых печах природных и синтетических материалов, содержащих максимальное количество оксида магния [2]. Необходимость повышения степени чистоты периклазового сырья для плавки объясняется желанием уменьшить содержание примесной легкоплавкой фазы и получить прямую связь между кристаллами периклаза. Как правило, высококачественные порошки содержат не менее 96 % MgO, соотношение CaO/SiO<sub>2</sub> должно быть более 2, размер кристаллов периклаза должен составлять не менее 140 мкм. Сочетание высококачественного периклаза и графита, содержащего более 98 % C, обеспечивает периклазоуглеродистым огнеупорам высокую стойкость в агрегатах для выплавки металла. Плавка периклаза на блок осуществляется в электродуговых печах с применением графито-

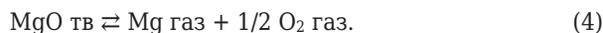
вых электродов. На границе MgO и графитового электрода протекает реакция



которая является суммой двух частных реакций:



Отмечается [3], что испарение MgO в окислительных условиях происходит преимущественно в виде MgO без диссоциации, а в восстановительных условиях процесс идет с частичным восстановлением и диссоциацией по уравнению



Поскольку пары MgO обладают высокой упругостью, они быстро удаляются из зоны реакции и оседают в более холодных участках, кристаллизуясь совместно с MgO. Это вызывает рост монокристаллов периклаза из газовой фазы, что сопровождается захватом углерода. Равновесное давление пара MgO достигает атмосферного при температуре (3040 ± 60) К, поэтому можно считать, что температура плавления ( $T_{\text{пл}} = (3075 \pm 30) \text{ К}$  [4] и  $T_{\text{пл}} = 3095 \text{ К}$  [5]) близка к температуре испарения.

Периклаз с углеродистыми включениями обладает рядом специфических свойств: повышенной хрупкостью, аномальной поляризацией в скрещенных николях, вызванной значительным искажением кристаллической решетки, окраской от бесцветной до темно-серой. Давление примесных паров SiO является относительно небольшим и при 2173 К давление паров магния в 16 раз выше давления SiO [5].

Насыщение оксида магния углеродом через газовую фазу часто наблюдается при плав-



И. Д. Кашеев

E-mail: kir77766617@yandex.ru

Таблица 1. Химический состав периклазовых порошков

Помол	Содержание, мас. %							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	C	магнитный материал
Исходный материал	0,74	96,46	0,74	2,12	0,15	0,06	0,40	0,006
Вибрационный	0,75	96,49	0,68	1,98	0,19	0,04	0,60	0,010
Струйный	0,75	96,62	0,74	2,10	0,13	0,05	0,65	0,020

ке периклаза. Возле электродов печи образуется слой MgO (оплавленный или спеченный), содержащий углерод, концентрация которого по мере удаления от электродов печи снижается. Давление паров графита достигает 1 ат при (3640 ± 25) К [7]. В газообразном состоянии углерод находится в виде атомов и в зависимости от температуры состав газовой фазы углерода может меняться от C<sub>1</sub> до C<sub>n</sub>. При высоких температурах n может достигать 13 [8]. Ниже 2000 К в газовой фазе преобладает атомарный углерод. С повышением температуры содержание атомарного углерода уменьшается, и примерно при 2500 К насыщенный пар над графитом состоит преимущественно из молекул углерода, в основном трехатомных (C<sub>3</sub>), относительное содержание которых затем увеличивается с ростом температуры [9]. Исследование плавленных материалов: корунда, шпинели и периклаза различных производителей, подвергнутых помолу в агрегатах, различающихся величиной энергонапряженности (шаровая, струйная и вибрационная мельницы), показало присутствие углерода на поверхности порошков\*.

Плавленный периклаз производства Богдановичского ОАО «Огнеупоры» марки ППЭ-1М по ГОСТ 13236 после помола в вибрационной и струйной мельницах имел распределение зерен по размерам, показанное на рис. 1. Химический состав плавленного периклаза до и после тонкого помола представлен в табл. 1. Порошки струйного помола во всех случаях имеют большие размеры частиц, чем порошки вибрационного помола (см. рис. 1). Материалы, молотые в вибрационной мельнице, состоят из угловатых и полуокатанных зерен неправильной формы. Ребра и грани частиц неровные с весьма дефектной поверхностью. После струйного помола порошок представлен осколчатыми и угловатыми зернами неправильной формы с довольно совершенной гладкой поверхностью, характеризующейся наличием ровных неповрежденных граней и ребер.

\* Земляной К. Г. Влияние способов измельчения на спекание материалов в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дис. ... канд. техн. наук / Земляной Константин Геннадьевич. — Екатеринбург, 2013. — 145 с.

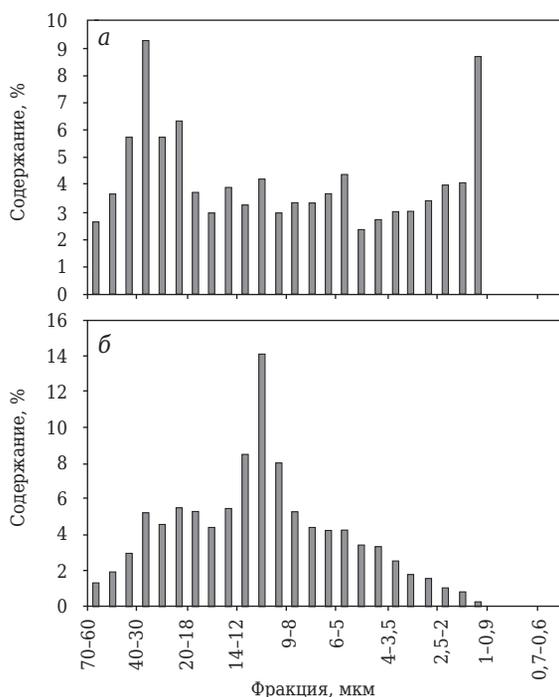


Рис. 1. Распределение зерен по размерам в порошках плавленного периклаза после помола в вибрационной (а) и струйной (б) мельнице

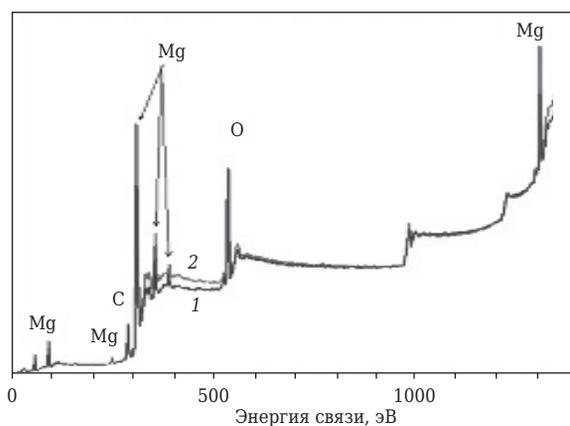
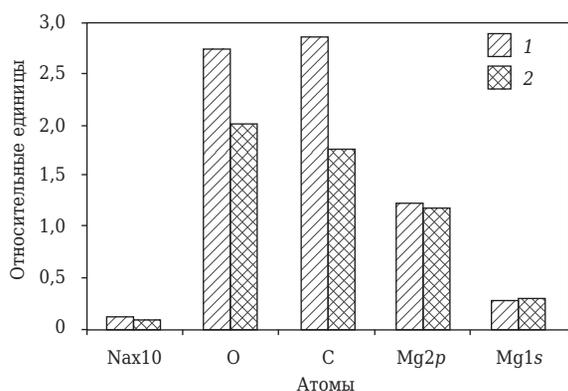
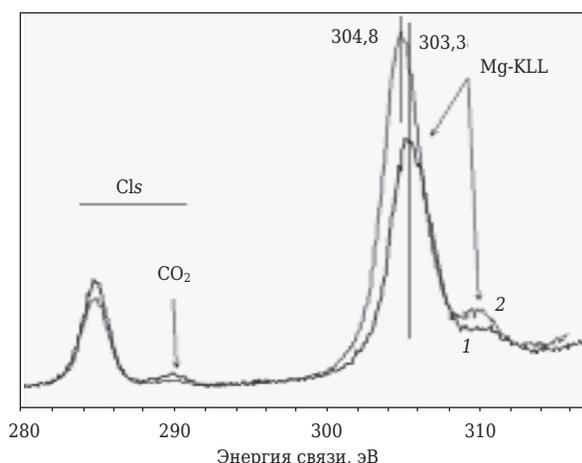


Рис. 2. Обзорные спектры поверхности частиц плавленного периклаза после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельнице

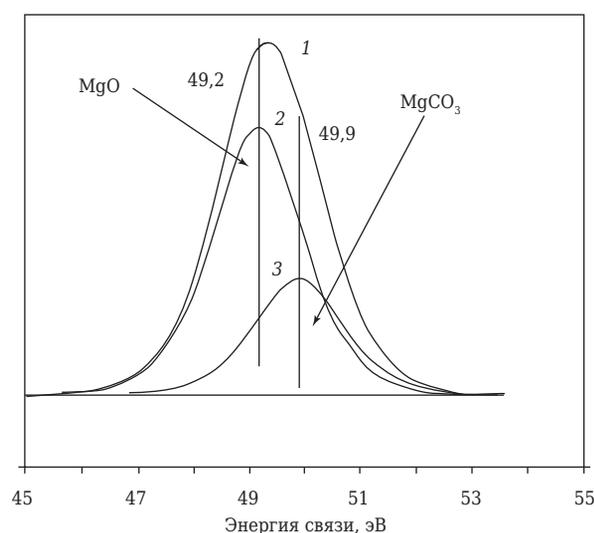
Для изучения поверхности порошков периклаза после тонкого помола использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VG ESCALAB



**Рис. 3.** Атомные концентрации на поверхности частиц после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельницах относительно спектра (Mg2s) для порошков плавленного периклаза



**Рис. 4.** Спектры атомов углерода (C1s) и магния (Mg-KLL) на поверхности частиц плавленного периклаза после помола в вибрационной (1) и струйной (2) мельнице



**Рис. 5.** Уточненный спектр атомов Mg (Mg2p) в образце после помола в вибрационной мельнице: 1 — исходный экспериментальный спектр; 2 — табличный спектр MgO (Mg2p); 3 — табличный спектр MgCO<sub>3</sub> (Mg2p)

**Таблица 2. Содержание атомов на поверхности частиц периклаза**

Атомы	Содержание атомов, мас. %, после помола в мельнице	
	вибрационной	струйной
Na	0,17	0,10
O	39,53	40,40
C	41,40	35,42
Mg	18,89	24,08

НР (фирмы «Vacuum Generators Scientific», Великобритания) с Al  $K_{\alpha 1,2}$  ( $E_{hv} = 1456,6$  эВ) анодом. Глубина анализа РФЭС составляет 3–5 нм поверхностного слоя. Ионное травление поверхности осуществлялось в камере анализатора спектрометра с помощью ионной пушки: энергия пучка ионов  $Ag^+$  составляла 5 кэВ, ток пучка 20 мкА. Оценочная толщина удаленного поверхностного слоя за 20 мин травления 100 нм. Обзорные спектры поверхности образцов плавленного периклаза после тонкого помола показаны на рис. 2, из них следует, что на поверхности частиц в слое толщиной 50–70 Å находятся атомы Mg, Na, C и O. Относительные концентрации атомов показаны на рис. 3, а процентные значения их массовых концентраций приведены в табл. 2.

Из спектра C1s + Mg-KLL (рис. 4), а также по экранировкам линий Mg2p, 2s, 1s (отношения Mg2p/Mg2s и Mg1s/Mg2p) видно, что углерод находится на поверхности частиц в атомарном состоянии с  $E_{св} = 284,8$  эВ. На поверхности частиц периклаза после помола в вибрационной мельнице присутствует больше карбонатов и элементарного углерода, часть которого, вероятно, располагается в приповерхностных слоях MgO. Спектр атомов магния (Mg2p) для периклаза после помола в вибрационной мельнице шире, чем положено по табличным значениям для чистого MgO. Дополнительные исследования физического состояния атомов Mg показали, что спектр периклаза после помола в струйной мельнице не разлагается на составляющие части, т. е. содержит атомы Mg только в одном структурном состоянии (рис. 5). Линия Mg-KLL (см. рис. 5) показывает, что в образце после вибрационного помола наблюдается неоднородность по состоянию Mg. Это связано с тем, что атомы магния находятся на поверхности частиц в двух состояниях — в оксидной фазе с  $E_{св}(Mg2p) = 49,2$  эВ и карбонатной с  $E_{св}(Mg2p) = 49,9$  эВ. Наличие карбонатной фазы в образце после вибрационного измельчения подтверждается присутствием в спектре C1s + Mg-KLL пика карбонатного углерода с  $E_{св} = 289,3$  эВ.

Из рис. 2–5 и табл. 2 следует, что на поверхности кристаллов периклаза присутствует незначительное количество атомов натрия и углерод. Последний является основным примесным компонентом, наличие которого в структуре периклаза обусловлено способом плавления оксида магния в электродуговой печи. Повышенное содержание углерода на поверхности периклазовых порошков после помола в вибромельнице по сравнению с поверхностью частиц после струйного помола обусловлено более высокой дефектностью частиц, связанной с механизмом помола и энергонапряженностью агрегата. Наличие трещин, глубоких царапин дополнительно нарушает структуру кристалла, повышая величину удельной поверхности и, как следствие, увеличивая концентрацию углерода в поверхностном слое. Удельная поверхность порошков вибрационного помола составляла  $5,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как порошков струйного помола  $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Изучение влияния соотношения различных компонентов шихты (оксида магния и углерода) проводили на экспериментальной электродуговой печи объемом  $1,5 \text{ м}^3$ . Плавку периклаза вели на блок с последующим анализом полученного материала. Исследовано влияние углеродсодержащих материалов (графит, нефтяной и металлургический кокс) и магнийсодержащего сырья (кальцинированные брусит и магнезит, обожженный периклазовый порошок) на свойства, структуру и состав блока, из которого затем получали электроплавленные порошки оксида магния и изделия на их основе [10]. Анализ параметров блоков, плавленных в экспериментальной и промышленной печах, свидетельствует об идентичности протекающих процессов.

Влияние концентрации углеродсодержащих материалов показало, что углерод активно участвует в формировании блока плавного  $\text{MgO}$ . Он имеет различную структуру в зависимости от вида магниезильного сырья. Высокие температуры и парциальное давление газов и паров компонентов плавки вызывают выделение углеродистого компонента в плавном периклазе. В плавном блоке образуются зоны, различающиеся по химическому составу и цветности. Углерод располагается по плоскостям спайности и дефектам структуры периклаза. Как правило, размеры кристаллов, содержащих углерод, почти в 2 раза меньше, что свидетельствует о влиянии резко восстановительной среды на рост кристаллов периклаза. В плотной «черной» зоне блока содержание  $\text{MgO}$  составляет около 98% при практически полном отсутствии силикатных фаз. Микро-

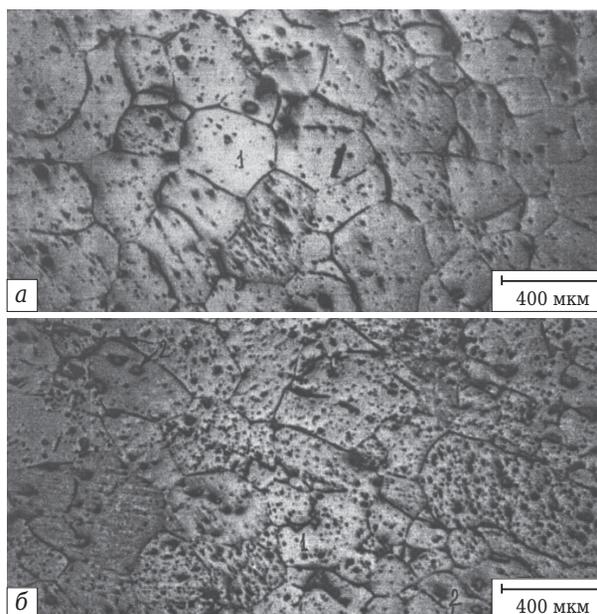


Рис. 6. Микроструктура плавного периклаза: 1 — периклаз; 2 — силикаты.  $\times 50$

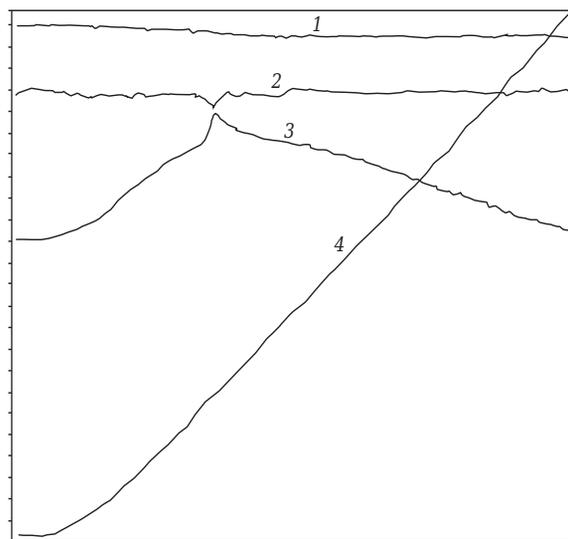


Рис. 7. Дериватограмма черного периклаза фракции мельче  $60 \text{ мкм}$ : 1 — кривая потерь массы (TG); 2 — дифференциальная кривая потерь массы (DTG); 3 — кривая тепловых эффектов (DTA); 4 — температурная кривая

зондовый анализ (микроанализатор РЭМ XL фирмы «Филипс») порошков черного периклаза показывает содержание свободного углерода, концентрация которого в зависимости от зоны находится в пределах от 2,48 до 7,48 мас. %. Концентрация углерода в центре меньше, чем в периферийных участках кристаллов, а также зависит от места расположения кристалла в зерне и его размеров. В отличие от обычной плавки (без введения углерода), в процессе которой наблюдается насыщение кристаллов  $\text{MgO}$  ионами железа, в данном слу-

чае содержание железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  невелико и составляет от 0,08 до 0,15 мас.%. Кристаллы периклаза сильно корродированы и имеют мелкопористую структуру, которая способствует отложению дисперсного углерода в порах (рис. 6).

При нагревании тонкомолотого (< 60 мкм) черного периклаза начиная с температуры около 150 °С наблюдается постепенное увеличение теплового эффекта, и особенно при 340 °С; при этой же температуре происходит максимальное изменение массы образца примерно на 0,6 % (рис. 7). Экзотермический эффект связан с окислением углерода, находящегося на поверхности кристаллов периклаза, и возможным окислением примесей Mg и Fe. Последние частично компенсируют потери массы.

Таким образом, при формировании блока плавленного MgO возможна миграция углерода в структуру кристалла MgO. В кубической структуре катионы магния располагаются в пустотах октаэдрической упаковки атомов кислорода. Атомный радиус углерода ( $r_{\text{C}} = 0,71 \text{ \AA}$ ) позволяет заместить катион  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ ) в решетке периклаза, но интенсивного замещения при кристаллизации не происходит. При температуре кристаллизации расплава MgO,

близкой к температуре его плавления, углерод находится не в одноатомном состоянии, а в виде группировок, состоящих из нескольких атомов, вхождения которых в решетку периклаза не происходит. Поэтому миграция углерода происходит в твердой фазе и протекает в диффузионном режиме; об этом свидетельствует также распределение углерода в кристаллах периклаза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены физико-химические возможности вхождения углерода в структуру плавленного оксида магния при его кристаллизации из расплава. Установлено, что плавленный периклаз содержит углерод, который при помолу периклаза концентрируется на поверхности кристаллов измельченного MgO. При тонком помолу в вибрационной мельнице концентрация углерода на поверхности частиц MgO выше, чем при помолу в струйной мельнице, и составляет 41,40 и 35,42 мас.% соответственно. Плавка оксида магния в экспериментальной дуговой электропечи подтвердила возможность получения черного периклаза.

## Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
2. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.
3. **Черепанов, А. М.** Высокоогнеупорные материалы и изделия из оксидов / А. М. Черепанов, С. Г. Тресвятский. — М. : Металлургия, 1964. — 400 с.
4. **Routschka G.** Refractory Vaterials : Design-Properties-Testing / G. Routschka, H. Wutnow. — Essen : Vulkan-Verlab GmbH, 2012. — 320 p.
5. **Куликов, И. С.** Термодинамика оксидов : справочное издание / И. С. Куликов. — М. : Металлургия, 1986. — 344 с.
6. **Мамыкин, П. С.** Влияние углерода на рост кристаллов оксида магния из газовой фазы / П. С. Мамыкин, И. Д. Кащеев, В. А. Перепелицын // Изв. АН

СССР. Неорганические материалы. — 1969. — Т. V, № 7. — С. 1218–1223.

7. **Рогалин, М. И.** Справочник по углеграфитовым материалам / М. И. Рогалин, Е. Ф. Чалых. — Л. : Химия, 1974. — 208 с.
8. **Елютин, В. П.** Взаимодействие оксидов металлов с углеродом / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков [и др.]. — М. : Металлургия, 1976. — 360 с.
9. **Курдюмов, А. В.** Полиморфные модификации углерода и нитрида бора : справочное издание / А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков [и др.]. — М. : Металлургия, 1994. — 318 с.
10. **Пат. 2188807 РФ, МПК С 04 В 35/04, 35/657.** Способ получения черного периклаза / Абрамов Е. П., Вяткин А. А., Кащеев И. Д., Александров Б. П. ; опубл. 2003, Бюл. № 12. ■

Получено 04.08.14

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**Call for Papers!**

39<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON  
**ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES**  
January 25-30, 2015 | Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center | Daytona Beach Florida, USA

**ICACC 15 — 39-я конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов**  
**25 – 30 января 2015 г.**

**г. Дейтона-Бич, США**

[www.ceramics.org](http://www.ceramics.org)

К. Г.-М. Н. Т. И. Щекина<sup>1</sup> (✉), к. т. н. А. М. Батанова<sup>1</sup>,  
Т. Н. Курбыко<sup>1</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>2</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.452:669.243.32

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавы

Приведены результаты минералого-петрографических исследований фазообразования и структурных изменений в хромитопериклазовых огнеупорах после экспериментов по их взаимодействию с расплавом шлака и с расплавами шлака и никеля. Установлен механизм взаимодействия огнеупоров с расплавами и показано, что металлошлаковый расплав обладает значительно большей агрессивностью по отношению к огнеупору, чем шлаковый.

**Ключевые слова:** хромитопериклазовый огнеупор, химический и фазовый составы, шлаковый и никелевый расплавы, коррозия, шлакоустойчивость, шлакометаллоустойчивость.

**Ц**ель работы — сравнение устойчивости хромитопериклазовых (Cr–Per) и периклазоуглеродистых (MgO–C) огнеупоров при воздействии на них расплавы одновременно шлака и никеля и только шлака в лабораторных условиях при параметрах экспериментов, подобных существующим в никелевом производстве. В части 1 статьи рассмотрены результаты эксперимента с хромитопериклазовыми огнеупорами, в части 2 представлены данные по периклазоуглеродистым огнеупорам, а также проведен сравнительный анализ устойчивости двух типов огнеупоров с двумя типами расплавы. В настоящее время в литературе [1–5] имеется материал, свидетельствующий о том, что периклазоуглеродистые огнеупоры обладают более высокой термостойкостью и химической устойчивостью к воздействию шлакометаллических расплавы, чем хромитопериклазовые. Однако причины и сущность этого явления изучены недостаточно.

Для решения этой задачи в лабораторных печах центра научно-технического развития ПАО «Запорожогнеупор» были проведены эксперименты [6]. В тигли из хромитопериклазовых огнеупоров марки ХПТУ (применяемых в печах

РНБ 5500 Никелевого завода ЗФ ОАО «Норильский никель») и периклазоуглеродистых огнеупоров марки ПУ-9 засыпали измельченный шлак или шлак вместе с никелем, нагревали до 1600 °С при атмосферном давлении и выдерживали в этих условиях в течение 12 ч. Из полученных образцов были изготовлены шлифы на основе эпоксидной смолы и аншлифы, которые включали область огнеупора в тигле, подвергшуюся наиболее интенсивному преобразованию.

Изучали изменения в огнеупорах методами оптической и электронной микроскопии, определяли фазовый и химический составы материала до и после эксперимента, сравнивали полученные данные по двум типам огнеупоров. В табл. 1 представлены данные по исследованию структуры, фазового и химического составов исходного хромитопериклазового (образец № 1) и двух опытных образцов, один из которых был получен при взаимодействии шлакового расплава (образец № 3), а второй — металлошлакового (образец № 4).

Сравнительный анализ образцов проводили с применением бинокля, оптического микроскопа «Opton» и электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV», детальный анализ текстур и структур — с использованием изображений в обратно рассеянных электронах (BSE). Для более четкой диагностики фаз, их распределения в образцах и выявления их количественных соотношений использовали характеристическое излучение отдельных элементов. Химический состав фаз

✉  
Т. И. Щекина  
E-mail: t-shchekina@mail.ru

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам хромитопериклазового огнеупора (образец № 1) при его взаимодействии с шлаком и никелем (образец № 4)

Номер анализа	Зона	l*1, мм	Фаза*2	P*3(л*4)	Состав фазы
1	0	> 30	Per	Ц (4)	(Mg <sub>0,98</sub> Fe <sub>0,06</sub> Al <sub>0,02</sub> ) <sub>1,08</sub> O
2	0	> 30	Per	Кр (3)	(Mg <sub>0,83</sub> Fe <sub>0,06</sub> Al <sub>0,03</sub> Cr <sub>0,03</sub> ) <sub>0,95</sub> O
3	0	> 30	Spl	Ц (4)	(Mg <sub>0,92</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>0,93</sub> (Al <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,17</sub> Cr <sub>1,55</sub> ) <sub>2,04</sub> O <sub>4</sub>
4	0	> 30	Spl	Пор (3)	(Mg <sub>1,04</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>1,05</sub> (Al <sub>0,55</sub> Fe <sub>0,40</sub> Cr <sub>1,06</sub> ) <sub>2,02</sub> O <sub>4</sub>
5	0	> 30	Spl	Вкл (4)	(Mg <sub>1,12</sub> Mn <sub>0,06</sub> Co <sub>0,01</sub> ) <sub>1,19</sub> (Al <sub>0,38</sub> Fe <sub>1,54</sub> Cr <sub>0,22</sub> ) <sub>2,15</sub> O <sub>4</sub>
6	I	30	Per	Ц	(Mg <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,05</sub> Al <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,05</sub> O
7	I	30	Per	Кр	(Mg <sub>0,86</sub> Fe <sub>0,07</sub> Al <sub>0,04</sub> Cr <sub>0,04</sub> Si <sub>0,02</sub> ) <sub>1,05</sub> O
8	I	28	Spl	Ц	(Mg <sub>0,97</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>0,98</sub> (Al <sub>0,73</sub> Fe <sub>0,33</sub> Cr <sub>1,04</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2,11</sub> O <sub>4</sub>
9	I	28	Spl	Кр	(Mg <sub>1,04</sub> Mn <sub>0,03</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,09</sub> (Al <sub>0,60</sub> Fe <sub>0,65</sub> Cr <sub>0,67</sub> ) <sub>1,93</sub> O <sub>4</sub>
10	I	27,5	Ol	Ц	(Mg <sub>1,84</sub> Fe <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,11</sub> ) <sub>1,96</sub> (Si <sub>0,96</sub> Al <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub>
11	I	27,5	Mtc	Ц	(Ca <sub>0,77</sub> Mg <sub>1,10</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) <sub>1,88</sub> (Si <sub>0,95</sub> Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>0,97</sub> O <sub>4</sub>
12	I	21,5	Per	Ц	(Mg <sub>0,98</sub> Fe <sub>0,05</sub> Al <sub>0,02</sub> ) <sub>1,06</sub> O
13	I	20	Spl	Кр	(Mg <sub>1,06</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>1,08</sub> (Al <sub>0,43</sub> Fe <sub>0,71</sub> Cr <sub>0,87</sub> ) <sub>2,01</sub> O <sub>4</sub>
14	I	19,5	Per	Кр	(Mg <sub>0,91</sub> Fe <sub>0,07</sub> Al <sub>0,04</sub> Cr <sub>0,03</sub> Si <sub>0,01</sub> ) <sub>1,07</sub> O
15	I	19	Per	Связ	(Mg <sub>0,80</sub> Fe <sub>0,07</sub> Al <sub>0,07</sub> Cr <sub>0,08</sub> ) <sub>1,03</sub> O
16	I	17,5	Mtc	Ц	(Ca <sub>0,77</sub> Mg <sub>1,09</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) <sub>1,87</sub> (Si <sub>0,94</sub> Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>0,96</sub> O <sub>4</sub>
17	I	16,5	Ol	Ц	(Mg <sub>1,88</sub> Fe <sub>0,03</sub> Ca <sub>0,08</sub> Co <sub>0,002</sub> ) <sub>2,00</sub> (Si <sub>0,99</sub> Al <sub>0,01</sub> ) <sub>1,00</sub> O <sub>4</sub>
18	I	16,5	Spl	Ц, нов	(Mg <sub>1,01</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,03</sub> (Al <sub>0,65</sub> Fe <sub>0,12</sub> Cr <sub>1,19</sub> ) <sub>1,96</sub> O <sub>4</sub>
19	I	16,5	Spl	Кр, нов	(Mg <sub>1,06</sub> Mn <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>1,09</sub> (Al <sub>0,43</sub> Fe <sub>0,74</sub> Cr <sub>0,82</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>4</sub>
20	I	15	Per	Ц	(Mg <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,05</sub> Al <sub>0,01</sub> Si <sub>0,01</sub> ) <sub>1,04</sub> O
21	I	15	Per	Кр	(Mg <sub>0,90</sub> Fe <sub>0,07</sub> Al <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,04</sub> ) <sub>1,04</sub> O
22	II	12,5	Spl	Ц, рел	(Mg <sub>0,86</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ni <sub>0,004</sub> ) <sub>0,91</sub> (Al <sub>0,82</sub> Fe <sub>0,25</sub> Cr <sub>1,11</sub> ) <sub>2,18</sub> O <sub>4</sub>
23	II	12,5	Spl	Кр	(Mg <sub>1,04</sub> Mn <sub>0,02</sub> Co <sub>0,005</sub> ) <sub>1,07</sub> (Al <sub>0,47</sub> Fe <sub>0,58</sub> Cr <sub>0,87</sub> ) <sub>1,92</sub> O <sub>4</sub>
24	II	12	Per	Связ	(Mg <sub>0,78</sub> Fe <sub>0,03</sub> Al <sub>0,06</sub> Cr <sub>0,07</sub> ) <sub>1,01</sub> O
25	II	11,45	Ol	Ц	(Mg <sub>1,91</sub> Fe <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,08</sub> ) <sub>2,00</sub> (Si <sub>0,99</sub> Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub>
26	II	11,4	Mtc	Ц	(Ca <sub>0,78</sub> Mg <sub>1,13</sub> Fe <sub>0,01</sub> ) <sub>1,92</sub> (Si <sub>0,96</sub> Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub>
27	II	9	Per	S	(Mg <sub>0,79</sub> Fe <sub>0,11</sub> Ni <sub>0,06</sub> Co <sub>0,01</sub> Al <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,01</sub> O
28	II	9	Spl	Вкл	(Mg <sub>0,88</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,01</sub> Ni <sub>0,19</sub> Co <sub>0,04</sub> ) <sub>1,13</sub> (Al <sub>0,39</sub> Fe <sub>1,20</sub> Cr <sub>0,46</sub> ) <sub>2,06</sub> O <sub>4</sub>
29	II	9	Spl	Кр	(Mg <sub>0,96</sub> Ni <sub>0,08</sub> Co <sub>0,02</sub> ) <sub>1,07</sub> (Al <sub>1,27</sub> Fe <sub>0,25</sub> Cr <sub>0,52</sub> ) <sub>2,04</sub> O <sub>4</sub>
30	II	8,7	Per	Ц	(Mg <sub>0,84</sub> Fe <sub>0,02</sub> Ni <sub>0,16</sub> Co <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,06</sub> O
31	II	8,7	Spl	Кр	(Mg <sub>0,96</sub> Ni <sub>0,08</sub> Co <sub>0,02</sub> ) <sub>1,07</sub> (Al <sub>1,27</sub> Fe <sub>0,25</sub> Cr <sub>0,52</sub> ) <sub>2,04</sub> O <sub>4</sub>
32	II	8,5	Per	S	(Mg <sub>0,73</sub> Fe <sub>0,03</sub> Ni <sub>0,23</sub> Co <sub>0,03</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,04</sub> O
33	II	8,5	Spl	Ц, рел	(Mg <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>0,96</sub> (Al <sub>0,35</sub> Fe <sub>0,15</sub> Cr <sub>1,50</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>4</sub>
34	II	8	Spl	Кр	(Mg <sub>1,04</sub> Mn <sub>0,01</sub> Zn <sub>0,01</sub> ) <sub>1,06</sub> (Al <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,14</sub> Cr <sub>0,89</sub> ) <sub>1,99</sub> O <sub>4</sub>
35	II	7	Sp	Ц	(Mg <sub>1,03</sub> Mn <sub>0,02</sub> Ni <sub>0,22</sub> Co <sub>0,01</sub> ) <sub>1,08</sub> (Al <sub>0,65</sub> Fe <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,36</sub> Ti <sub>0,02</sub> ) <sub>1,98</sub> O <sub>4</sub>
36	II	6	Per	S	(Mg <sub>0,70</sub> Fe <sub>0,05</sub> Ni <sub>0,28</sub> Co <sub>0,03</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,08</sub> O
37	II	5	Mtc	Ц	(Ca <sub>0,83</sub> Mg <sub>1,06</sub> Fe <sub>0,01</sub> Co <sub>0,003</sub> Ni <sub>0,005</sub> ) <sub>1,91</sub> (Si <sub>0,96</sub> Al <sub>0,01</sub> ) <sub>0,97</sub> O <sub>4</sub>
38	III	1	Ol	Ц	(Mg <sub>1,88</sub> Fe <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,02</sub> Co <sub>0,005</sub> Ni <sub>0,012</sub> ) <sub>1,97</sub> Si <sub>0,97</sub> O <sub>4</sub>
39	III	0,8	Ol	Ц	(Mg <sub>1,84</sub> Fe <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,05</sub> Co <sub>0,01</sub> Ni <sub>0,06</sub> ) <sub>2,02</sub> Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub>
40	III	0,75	Spl	Ц	(Mg <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,09</sub> Co <sub>0,22</sub> ) <sub>1,07</sub> (Al <sub>1,20</sub> Fe <sub>0,18</sub> Cr <sub>0,63</sub> ) <sub>2,01</sub> O <sub>4</sub>
41	III	0,75	Spl	Кр	(Mg <sub>0,83</sub> Ni <sub>0,19</sub> Co <sub>0,043</sub> ) <sub>1,07</sub> (Al <sub>0,50</sub> Fe <sub>0,97</sub> Cr <sub>0,37</sub> ) <sub>1,84</sub> O <sub>4</sub>
42	III	0,7	Gl	–	K <sub>4,42</sub> Na <sub>2,68</sub> Ca <sub>0,56</sub> Fe <sub>0,72</sub> Ni <sub>0,25</sub> Co <sub>0,08</sub> Al <sub>6,78</sub> Cr <sub>0,06</sub> P <sub>0,05</sub> Si <sub>16,5</sub> O <sub>50</sub>
43	III	0,7	Mg-Buns	Ц	(Ni <sub>0,81</sub> Mg <sub>0,16</sub> Fe <sub>0,05</sub> Cr <sub>0,02</sub> Co <sub>0,03</sub> ) <sub>1,07</sub> O
44	IV	0,6	Spl	Ц	(Mg <sub>0,78</sub> Ni <sub>0,18</sub> Co <sub>0,03</sub> ) <sub>0,99</sub> (Al <sub>1,30</sub> Fe <sub>0,27</sub> Cr <sub>0,48</sub> ) <sub>2,03</sub> O <sub>4</sub>
45	IV	0,55	Ni-Spl	Кр	(Mg <sub>0,36</sub> Ni <sub>0,62</sub> Co <sub>0,06</sub> ) <sub>1,04</sub> (Al <sub>1,00</sub> Fe <sub>0,54</sub> Cr <sub>0,46</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>4</sub>
46	IV	0,5	Spl	Ц	(Mg <sub>0,72</sub> Ni <sub>0,21</sub> Co <sub>0,02</sub> ) <sub>0,96</sub> (Al <sub>0,68</sub> Fe <sub>0,28</sub> Cr <sub>1,13</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2,10</sub> O <sub>4</sub>
47	IV	0,4	Spl	Кр	(Mg <sub>0,86</sub> Ni <sub>0,13</sub> Co <sub>0,025</sub> ) <sub>1,03</sub> (Al <sub>1,33</sub> Fe <sub>0,23</sub> Cr <sub>0,53</sub> ) <sub>2,09</sub> O <sub>4</sub>
48	IV	0,35	Mg-Buns	Ц	(Ni <sub>0,81</sub> Mg <sub>0,22</sub> Fe <sub>0,04</sub> Cr <sub>0,01</sub> Co <sub>0,06</sub> ) <sub>1,14</sub> O
49	IV	0,34	Ni-Spl	Ц	(Mg <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,95</sub> Co <sub>0,10</sub> ) <sub>1,25</sub> (Al <sub>0,20</sub> Fe <sub>1,45</sub> Cr <sub>0,18</sub> ) <sub>1,84</sub> O <sub>4</sub>
50	IV	0,32	Ol	Ц	(Mg <sub>1,83</sub> Fe <sub>0,07</sub> Ca <sub>0,02</sub> Co <sub>0,012</sub> Ni <sub>0,064</sub> ) <sub>2,00</sub> (Si <sub>0,98</sub> Al <sub>0,01</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub>
51	IV	0,31	Ol	Ц	(Mg <sub>1,81</sub> Fe <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,02</sub> Co <sub>0,016</sub> Ni <sub>0,09</sub> ) <sub>1,99</sub> (Si <sub>0,98</sub> Al <sub>0,02</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub>
52	IV	0,30	Ol	Ц	(Mg <sub>1,63</sub> Fe <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,02</sub> Co <sub>0,033</sub> Ni <sub>0,22</sub> ) <sub>1,97</sub> (Si <sub>0,97</sub> Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub>

Номер анализа	Зона	$l^{*1}$ , мм	Фаза <sup>*2</sup>	$P^{*3}(n^{*4})$	Состав фазы
54	IV	0,28	Ol	Ц	$(Mg_{1,52}Fe_{0,04}Ca_{0,03}Co_{0,051}Ni_{0,37})_{2,01}(Si_{1,00}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,02}O_4$
55	IV	0,27	Ol	Ц	$(Mg_{1,30}Fe_{0,12}Ca_{0,01}Co_{0,06}Ni_{0,51})_{2,00}(Si_{0,98}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,00}O_4$
57	IV	0,22	Ol	Ц	$(Mg_{1,05}Fe_{0,12}Ca_{0,01}Co_{0,07}Ni_{0,60})_{1,85}(Si_{0,93}Al_{0,02}Cr_{0,02})_{0,97}O_4$
58	V	0,2	Ol	Ц	$(Mg_{1,44}Fe_{0,08}Ca_{0,02}Co_{0,06}Ni_{0,41})_{2,01}(Si_{0,98}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,00}O_4$
59	V	0,2	Mg-Buns	Ц(3)	$(Ni_{0,85}Mg_{0,10}Fe_{0,03}Cr_{0,02}Al_{0,01})_{1,01}O$
60	01	0	$L_{мет}$	—	$Ni_{89,23}Cu_{9,45}Co_{0,63}Fe_{0,25}Al_{0,45}$

\*1 Расстояние анализируемой точки от границы огнеупора с расплавами шлака и металла.  
 \*2 Per — MgO (периклаз); Spl — шпинель; Ni-Spl — богатая никелем шпинель (> 0,5 ф. е. Ni, ф. е. — формульная единица — реально существующая или условная группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле данного вещества); Mtc — монтичеллит; Ol — оливин; Gl — стекло; Mg-Buns — магний-содержащий бунзенил; составы фаз даны в виде формульных единиц — ф. е.);  $L_{мет}$  — расплав металла (состав дан в ат. % элементов).  
 \*3 Зона проведения анализа: ц — центральная часть зерна; кр — край зерна; пор — пористое зерно; вкл — включение Spl в Per; рел — реликтовые части зерен; нов — новообразованная фаза; связ — фаза в связующей массе; S — анализ зерна фазы по всей площади с включениями.  
 \*4 Число анализов, из которых выведено среднее значение.

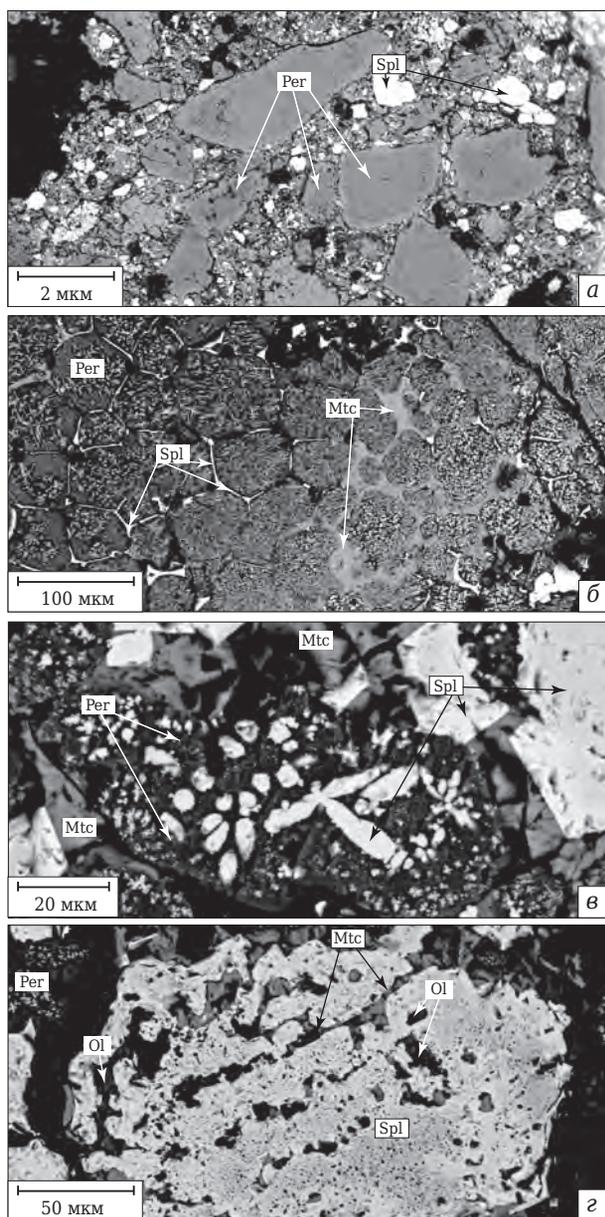
изучали с помощью электронно-зондового энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» на спектрометре «INCA-Energy 350» и «X-Max N-50» кафедры петрологии МГУ. Петрохимические пересчеты валовых составов огнеупоров и шлака, полученных из химического анализа на микрозонде огнеупоров по площадкам от 0,01 до 4 мм<sup>2</sup>, проводили с использованием нормативно-молекулярного метода Ниггли.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

После опытов в обоих образцах в области контакта тигля с расплавами наблюдались изменения цвета и структуры материала тиглей. Их макроскопическое описание приведено в статье [6]. Результаты исследования образцов под микроскопом показали, что в образцах хромитопериклазовых огнеупоров после взаимодействия как одновременно с никелевым и шлаковым расплавами, так и с одним шлаковым расплавом образуются зоны. Зоны различаются по цвету, структуре, фазовому и химическому составам. Зоны огнеупоров, располагающиеся за пределами макроскопически видимых изменений, обозначены как зоны 0, последующие, измененные зоны — цифрами I, II и т. д., расплавы (шлака и никеля) — как зоны 01.

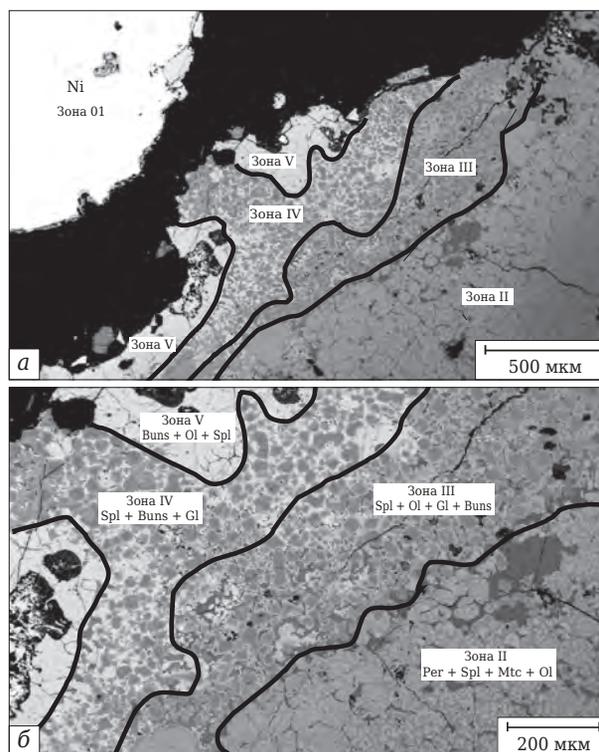
Опытный хромитопериклазовый огнеупор по стандарту содержит не менее 55 % MgO и 15–22 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на прокаленное вещество). Реальный состав исходного образца № 1 по данным энергодисперсионного анализа (табл. 1 и 2) отличается от стандартного. Огнеупор содержит, мас. %: около 64 MgO, 12 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,8 SiO<sub>2</sub>, по 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO, 2 CaO. Он представляет

собой плотный массивный материал темно-бурого цвета, сложенный округлыми изометричными агрегатными обломками размерами 1–5 мм, состоящими из зерен периклаза, составляющих около 64 мол. % материала, а также угловатыми, реже окатанными зёрнами хромистой шпинели в количестве примерно 25 %. Кроме того, в составе огнеупора имеются силикаты — монтичеллит и оливин, составляющие соответственно 7 и 4 %. Количественные оценки представлены по совокупности данных изучения в шлифах под микроскопом и петрохимических пересчетов валового состава (см. табл. 1). Крупные агрегатные обломки периклаза и шпинели сцементированы мелкозернистой основной массой тех же минералов и силикатов (рис. 1, а). Структуру образца можно назвать порфиробластовой. Размеры отдельных зерен периклаза составляют 0,1–0,2 мм, хромистой шпинели — от 0,1 до 1,5 мм, силикатов — 0,01–0,05 мм. Периклаз в центральной части и по краям агрегатов зерен представлен почти чистым MgO с низким коэффициентом железистости  $F = Fe/(Fe + Mg) = 0,06$ , но по краям он содержит больше Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. табл. 1, анализы 1, 2). Это объясняется увеличением количества микроскопических вростков шпинели в периклазе (рис. 1, б, в). Шпинель также нередко окружает зерна периклаза тонкими каймами шириной до 20 мкм. При этом образуется характерная структура агрегатов, состоящих из полигональных зерен периклаза (см. рис. 1, б). По краям этих агрегатов среди зерен периклаза появляются ксеноморфные выделения монтичеллита. Крупные, угловатые или окатанные зерна шпинели размерами до 0,5–0,7 мм обычно однородны по составу и представлены маг-



**Рис. 1.** Главные фазы и типичная структура исходного хромитопериклазового огнеупора (образец №1): а — крупные агрегатные обломки периклаза и шпинели, сцементированные мелкозернистой основной массой тех же минералов; б — край агрегатного обломка периклаза с прослойками шпинели и выделениями монтichelлита между полигональными зернами периклаза; в — крупные вростки шпинели в периклазе, наиболее богатые железом; г — пористые зерна шпинели с включениями монтichelлита и оливина

незиальной разновидностью, наиболее богатой Cr и бедной Fe (см. табл. 1, анализ 3 и рис. 1, а), которую следует отнести к магнезиальным хромитам. Они имеют цвет от светло-серого до белого, что видно на снимках в обратно рассеянных электронах (BSE). Шпинель образует также пористые зерна (см. рис. 1, г) с включениями силикатов и имеет цвет от светло-серого до белого (BSE). По составу эта шпинель характеризуется



**Рис. 2.** Зона контакта хромитопериклазового огнеупора и расплава никеля (образец №4), разделенных трещиной (черное поле): а — зона 01 расплава Ni (в левом верхнем углу) отделена от огнеупора трещиной отдельности; б — зональное строение реакционной каймы образца, образовавшейся при его взаимодействии с расплавами шлака и никеля. Черные линии — границы зон в колонке взаимодействия

большими железистостью и глиноземистостью (см. табл. 1, анализ 4), но меньшей хромистостью, чем крупные однородные зерна. Их пористая структура и состав свидетельствуют об изменении свойств исходной шпинели уже на стадии обжига огнеупоров. Еще одна разновидность шпинели, образующая многочисленные удлиненные или изометричные вростки в периклазе размерами в поперечнике от 1 до 20 мкм (см. рис. 1, в), наиболее богата Fe и бедна Cr (см. табл. 1, анализ 5). Она ближе по составу к магнезиоферриту, чем к хромиту. Оливин и монтichelлит присутствуют в промежутках между зернами периклаза в виде включений в хромите (рис. 2, 3), а также в виде отдельных сростков зерен размерами 0,1–0,3 мм (см. рис. 1, б, в).

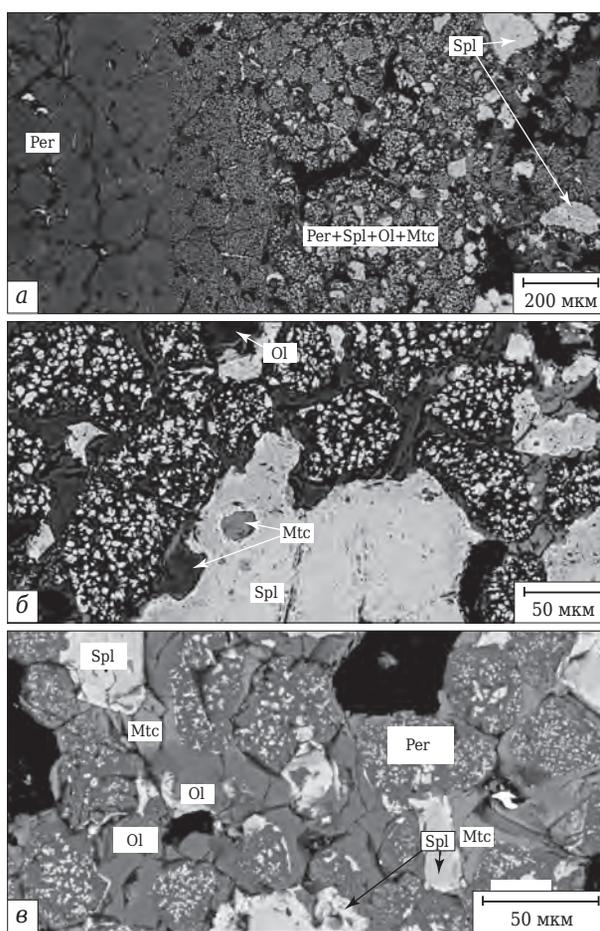
**Описание образцов после проведения экспериментов с хромитопериклазовым огнеупором**

Образец №4 после взаимодействия с расплавами шлака и никеля (зона 0) при 1600 °C сохранил в основном свою текстуру и первоначальный темно-бурый цвет с красноватым оттенком. Лишь на контакте с металлом и шлаком в огнеупоре тигля

образовалась плотная реакционная кайма темно-коричневого цвета (рабочая зона). Ее мощность варьирует от 2,3 до 3,7 мм в нижней части тигля и до 6 мм в боковых стенках. Под электронным микроскопом хорошо видна зональная структура каймы. Всего в образце выделены 5 зон (см. рис. 2 а, б) — от нижней части тигля до границы огнеупора (нижнего края лунки тигля) с расплавами шлака и металла общей мощностью 30 мм, включая кайму. В лунке тигля имеется слой металла с выпуклым мениском, выше которого и вдоль стенки тигля видны блестящие шарики темно-коричневого цвета, представляющие собой, по видимому, остатки шлака. Шлака как такового в тигле после опыта не было.

При наблюдении под оптическим микроскопом видно, что в **зоне I**, наиболее удаленной от контакта с расплавами, мощностью около 16 мм в разных участках тигля сохраняется порфиробластовая пористая структура исходного материала, в которой отмечаются крупные агрегаты периклаза размерами 1–5 мм темно-коричневого цвета. Фазовый состав зоны I аналогичен составу исходного огнеупора:  $Per + Spl + Mtc + Ol$ . От центральной части к краю агрегатов зерен периклаза при исследовании под электронным микроскопом видно увеличение количества и размера включений шпинели, выделений монтичеллита и оливина (см. рис. 3, а). Состав зерен периклаза от центральной части к краю, определявшийся по небольшим площадкам ( $30 \times 20 \text{ мкм}^2$ ), меняется в сторону небольшого увеличения содержания Cr, Fe и Al (см. табл. 1, анализы 6, 7). Состав периклаза такой же, как у огнеупора до опыта. В огнеупоре присутствует хромистая шпинель с размерами зерен от 0,01–0,40 до 1 мм в виде обломков разной формы. Шпинель в пределах зоны I по мере приближения к расплавам преобразуется, подвергаясь частичному растворению и перекристаллизации, о чем свидетельствует появление как извилистых, корродированных (см. рис. 3, в), так и новообразованных (см. рис. 3, б) остроконечных участков зерен. Зерна шпинели часто содержат включения монтичеллита и окружены им и оливином. Состав шпинели изменяется по сравнению с ее составом в исходном огнеупоре в сторону существенного повышения содержания Fe и Al и снижения содержания Cr; та же тенденция прослеживается в изменении от центральной части зерен к их краю (см. табл. 1, анализы 8, 9). В интерстициях между зернами периклаза и шпинели увеличивается количество силикатов — оливина и монтичеллита (см. табл. 1, анализы 10, 11).

Граница между зонами II и III относительно условна и выделяется по появлению в шпинели и периклазе небольшого количества (см.



**Рис. 3.** Фазовый состав и структура зоны I колонки взаимодействия хромитопериклазового огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 4): а — увеличение количества и размера включений шпинели, выделений монтичеллита и оливина по краю агрегатов зерен периклаза; б — коррозия и перекристаллизация зерен исходной хромистой шпинели; в — появление остроконечных новообразованных зерен шпинели, окаймленных монтичеллитом и оливином

табл. 1) Ni (1,2–3,5 мас. %) и Co (0,8–1,3 мас. %). Мощность **зоны II** составляет около 13 мм, ее минеральный состав остается таким же, как в исходном огнеупоре и в зоне I (см. табл. 2). Отмечаются уменьшение количества периклаза (от 61,2 до 49,5 %), значительное увеличение содержания оливина (от 7 до 22 мол. %) при уменьшении количества монтичеллита (от 8,3 до 3,6 %). Внутри зерен периклаза повышается содержание вростков (длиной до 10 мкм) богатой железом хромистой шпинели с примесями Ni и Co (см. табл. 1, анализы 28, 31, 35). По мере приближения к контакту с зоной III периклаз корродируется, его зерна приобретают плавные очертания, исчезает их характерная огранка. В нем сильно увеличивается содержание включений Ni-содержащей шпинели. Состав зерен периклаза, определенный по их площади (см. табл. 1, анализ 36), имеет

Таблица 2. Валовой химический и нормативный фазовый составы исходного хромитопериклазового огнеупора и зон его взаимодействия с расплавами шлака и никеля (образец № 4)

Показатели	00*1	I	I	I	II	II	II	II	III	IV	V	III*2
l, мм	> 30	27,5–25	25–22,5	22,5–17	17–14	14–12,5	12,5–9	9–1,1	1,1–0,7	0,7–0,2	0,2–0	1,1–0,7
Мощность зоны, мм	–	16	16	16	16	13	13	13	0,4	0,5	0,2	–
Валовой химический состав, мас. %:												
SiO <sub>2</sub>	4,79	4,78	4,41	6,41	5,80	5,87	11,04	7,19	10,92	4,63	0,25	56,20
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,16	0,13	0,13	0,19	–	–	0,17	0,35	0,16	–	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,49	8,72	10,21	9,89	4,58	6,88	6,19	4,56	22,65	16,54	1,15	19,50
FeO	8,10	7,94	8,71	7,96	9,05	10,57	11,79	15,65	17,31	10,82	3,78	3,00
MnO	0,37	0,39	0,45	0,32	0,42	0,23	0,35	0,29	0,16	–	–	0,00
MgO	63,66	64,33	60,13	61,52	63,14	57,94	54,26	46,91	14,42	12,19	8,58	1,00
CaO	1,98	2,00	2,03	2,13	2,07	1,32	1,16	0,61	1,13	0,12	–	1,80
Na <sub>2</sub> O	0,48	0,80	0,45	0,63	0,45	0,52	0,42	0,40	1,06	0,48	–	4,7
K <sub>2</sub> O	0,03	–	–	0,07	–	–	–	–	1,05	0,21	–	11,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,04	10,88	13,47	10,94	14,13	16,41	13,51	6,40	16,23	11,75	1,71	0,3
CoO	–	–	–	–	–	–	0,42	2,11	2,24	2,57	2,72	0,3
NiO	–	–	–	–	0,18	0,25	0,86	15,71	12,47	40,54	81,81	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,2
Нормативный фазовый состав, мол. %:												
Per	63,5	66,9	62,8	61,2	66,8	60,6	49,5	53,7	–	–	–	–
твердый раствор MgO–NiO	–	–	–	–	–	–	–	–	10,5	46,4	90,5	–
Spl*3	25,2	21,7	26,7	23,6	19,4	25,3	23,1	13,4	64,1	47,2	9,5	–
Состав шпинели, мол. %:												
Chr*4	11,0	9,9	12,4	10,0	13,1	15,5	13,0	6,5	18,6	14,3	2,3	–
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,2	11,8	14,1	13,6	6,4	9,8	8,9	7,0	45,4	32,9	7,3	–
Mf*5	–	–	–	–	–	–	1,7	13,9	–	–	–	–
Ol	4,0	2,9	3,1	7,0	6,3	7,9	22,0	15,4	11,5	7,4	–	–
Mtc	7,2	8,6	7,4	8,3	7,5	6,2	4,8	3,6	–	–	–	–
Glass	–	–	–	–	–	–	–	–	14,0	5,0	–	–
Состав стекла, мол. %:												
лейцит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	54,23
жадеит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	28,64
авгит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	13,88
оксид (Ni, Co, Mg, Fe)O	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3,25
Состав твердого раствора на основе бунзенита (NiO–MgO), мол. %:												
NiO	–	–	–	–	–	–	–	–	5,8	33,6	75,7	–
MgO	–	–	–	–	–	–	–	–	4,7	6,8	14,7	–

\*1 Исходный огнеупор (ХПТУ), образец № 1, зона 00.

\*2 Состав стекла в зоне III.

\*3 Твердый раствор шпинелидов Spl.

\*4 Chr — хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

\*5 Mf — магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

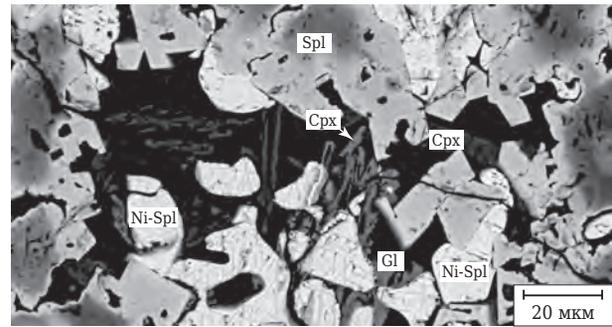
очень высокое содержание Ni — до 0,28 ф. е. (29,5 мас. %) и Co — до 0,03 ф. е. (3,4 мас. %). Крупные реликтовые зерна шпинели также претерпевают изменения: в них уменьшается содержание Cr (см. табл. 1, анализ 22), вокруг них появляется кайма более железистого, глиноземистого, но менее хромистого состава (см. табл. 1, анализ 23) с примесями Ni и Co. Мелкие зерна подвергаются коррозии и перекристаллизации. В конце зоны II на расстоянии 2–3 мм от контакта с расплавами увеличивается количество оливина, но периклаз еще

преобладает в огнеупоре (см. рис. 2, б). В этой зоне существенно изменяются текстура и цвет материала, что фиксируется появлением видимой реакционной каймы.

**Зона III** характеризуется резким изменением фазового состава материала огнеупора, а именно исчезновением периклаза и появлением силикатного стекла: ассоциация Per + Spl + Mtc + Ol сменяется на Spl + Ol + Gl + Buns (см. рис. 2, б). Меняется и химический состав фаз. Количественный фазовый состав зоны III: около 64 % шпинели, около 12 % оливина,

около 11 % Mg-содержащего бунзенита и около 14 % силикатного стекла. Мощность зоны примерно 0,4 мм. Периклаз и монтichelлит полностью исчезают, замещаясь оливинном, а шпинель изменяет свой состав в сторону еще большего обогащения Fe и Ni. В зоне III еще встречаются крупные реликтовые зерна шпинели, края которых обеднены Cr и обогащены Al, Fe и Ni. Среди новообразованных шпинелидов зоны III преобладают кристаллы с высоким содержанием Al. Многочисленные новообразованные зерна шпинели (рис. 4) зоны III имеют зональность: в центральной части зерна шпинель имеет темно-серый цвет (BSE), и в ее составе достаточно много Al и Cr (см. табл. 1, анализ 40). Состав шпинели выражается формулой  $(Mg_{0,95}Ni_{0,09}Co_{0,02})_{1,06}(Al_{1,20}Fe_{0,18}Cr_{0,63})_{2,01}O_4$ . Края зерен шпинели имеют светло-серый цвет и содержат значительно больше Fe и Ni и меньше Al и Cr. Их состав выражается формулой  $(Mg_{0,83}Ni_{0,19}Co_{0,04})_{1,06}(Al_{0,50}Fe_{0,97}Cr_{0,37})_{1,84}O_4$  (см. табл. 1, анализ 41). Кристаллы обоих типов шпинели обрастают фазой, отвечающей бунзениту с небольшим содержанием Mg (до 0,1 ф. е.) и примесями Al, Fe, Cr и Co. В оливине также появляется Ni, и на протяжении зоны III увеличивается отношение Ni/(Mg+Ni) от 0,03 до 0,22. По мере приближения к контакту с расплавом в зоне III появляется все больше небольших ( $40 \times 100$  мкм<sup>2</sup>) участков стекла (см. рис. 4), в котором имеются выделения очень мелких кристаллов пироксена. Состав образующегося в огнеупоре алюмосиликатного стекла по петрохимической классификации отвечает фолониту ( $SiO_2$  56,2 %,  $Al_2O_3$  19,5 %, FeO 3 %, MgO 1,0 %, CaO 1,8 %,  $Na_2O$  4,7 %,  $K_2O$  11,8 %,  $Cr_2O_3$  0,3 %, NiO 1,0 %, CoO 0,3 %). Стекло имеет высокощелочной состав: в нем содержится 15,5 мас. % ( $Na_2O + K_2O$ ), причем  $K_2O$  вдвое больше, чем  $Na_2O$  (см. табл. 1, анализ 42). Кроме того, в стекле определено достаточно высокое содержание NiO (1 мас. %) и по 0,3 % CoO и  $Cr_2O_3$  (см. табл. 1, 3). Из стекла кристаллизуются орто- и клинопироксены, состав которых невозможно было определить из-за малого размера кристаллов. На контакте со следующей зоной вблизи стекла кристаллизуется очень светлая фаза, в составе которой Ni преобладает над Mg (см. табл. 1, анализ 43). Эта фаза названа магнийсодержащим бунзенитом (Mg-Buns).

**Зона IV** сложена шпинелью и бунзенитом, представленными примерно в равных количествах — по 46 и 47 % соответственно, а также содержит около 8 % оливина и 5–7 % стекла. Мощность зоны около 0,5 мм. Шпинель представлена угловатыми, часто изометричными зернами с ромбовидным сечением, размеры



**Рис. 4.** Структура зоны III колонки взаимодействия хромитопериклазового огнеупора и металлошлакового расплава (образец № 4). Зерна шпинели имеют зональное строение. Появляются шпинель, богатая никелем, и участки стекла с кристаллами клинопироксена Crx

границы от 5 до 50 мкм. Зерна шпинели обладают зональностью, обусловленной образованием каймы различного состава толщиной 2–10 мкм. Парагенезис фаз в зоне IV тот же, что и в зоне III, а их различие состоит в уменьшении количества оливина (до 7 %) и стекла (до 5 %), в еще большем преобладании шпинели и изменении состава всех фаз. В оливине отношение Ni/(Mg+Ni) повышается до 0,36. Шпинелиды образуют зональные кристаллы двух типов: в первом типе центральная часть зерен сложена более глиноземистой шпинелью, край — менее глиноземистой, но более никелистой шпинелью. При этом содержание Cr в обеих зонах почти одинаково (см. табл. 1, анализы 44, 45). Особенностью второго типа шпинели (см. табл. 1, анализы 46, 47) является высокая хромистость в центральной части зерен и вдвое возрастающая глиноземистость на их краю. Содержание Ni и Fe в центральной части зерен этой шпинели примерно такое же, как в шпинели первого типа. Кристаллы обоих типов шпинели обрастают фазой, богатой NiO. Однако по краю зерен шпинели первого типа отмечается повышение концентрации Ni (от 0,18 до 0,62 ф. е.), в то время как по краю зерен шпинели второго типа она немного понижается — от 0,21 до 0,13 ф. е. Наряду с вышеописанным составом шпинели в зоне IV выявлена еще более интенсивно преобразованная шпинель Ni-Spl (см. табл. 1, анализы 45, 49), характеризующаяся еще большим содержанием Ni, превышающим концентрацию Mg в позиции двухвалентных катионов. Она еще имеет невысокую концентрацию трехвалентных катионов (Al и Cr). Такое поведение элементов свидетельствует о сложных процессах их перераспределения в фазах в связи с перекристаллизацией в граничащей с расплавами реакционной области.

Другая важная фаза в зоне IV — магнийсодержащий бунзенит (Mg-Buns) — представле-

Таблица 3. Кристаллохимические формулы фаз в реакционных зонах взаимодействия хромитопериклазового огнеупора (образец № 1) со шлаком (образец № 3)\*

Номер анализа	Зона	l, мм	Фаза	P(n)	Состав фазы
1	I	25	Spl	Ц (4)	$(Mg_{0,95}Mn_{0,01})_{0,96}(Fe_{0,14}Al_{0,34}Cr_{1,52})_{2,00}O_4$
2	I	24	Spl	Кр, вкл (6)	$(Mg_{1,03}Mn_{0,02})_{1,05}(Fe_{0,49}Al_{0,46}Ti_{0,01}Cr_{0,98})_{1,94}O_4$
3	I	23	Per	Ц (3)	$(Mg_{0,91}Fe_{0,06}Cr_{0,03}Al_{0,02})_{1,02}O$
4	I	22	Mtc	(2)	$(Ca_{0,81}Mg_{1,11}Fe_{0,01}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,95}Si_{0,95}O_4$
5	I	21	Ol	(2)	$(Mg_{1,88}Ca_{0,09}Fe_{0,01}Cr_{0,01})_{1,98}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{0,99}O_4$
6	I	20	Per	Ц (3)	$(Mg_{0,92}Fe_{0,06}Al_{0,02}Cr_{0,02})_{1,02}O$
7	I	19	Per	Кр (3)	$(Mg_{0,82}Fe_{0,07}Al_{0,05}Cr_{0,06})_{1,00}O$
8	I	17	Spl	(4)	$Mg_{0,99}(Fe_{0,18}Al_{0,68}Cr_{1,15}Ti_{0,01})_{2,02}O_4$
9	I	15	Spl	Ц	$(Mg_{0,95}Mn_{0,01})_{0,96}(Fe_{0,11}Al_{0,37}Cr_{1,43})_{1,91}O_4$
10	I	13	Spl	Кр	$(Mg_{1,00}Mn_{0,02})_{1,02}(Fe_{0,56}Al_{0,41}Cr_{0,81}Ti_{0,01}Co_{0,01})_{1,80}O_4$
11	I	11	Mtc	(2)	$(Ca_{0,82}Mg_{1,11}Fe_{0,01}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,96}Si_{0,96}O_4$
12	I	10	Ol	(4)	$(Mg_{1,89}Ca_{0,10}Fe_{0,02})_{2,01}(Si_{0,99}Al_{0,02}Cr_{0,012})_{1,02}O_4$
13	I	9	Mtc	–	$(Ca_{0,81}Mg_{1,12}Fe_{0,01})_{1,94}(Si_{0,96}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
14	I	9	Spl	(6)	$(Mg_{0,92}Mn_{0,02})_{0,94}(Fe_{0,41}Al_{0,78}Cr_{0,81}Ti_{0,01})_{2,01}O_4$
15	I	7	Per	Ц	$(Mg_{0,91}Fe_{0,06}Cr_{0,03}Al_{0,01})_{1,01}O$
16	I	6,5	Per	Кр	$(Mg_{0,81}Fe_{0,08}Cr_{0,07}Al_{0,04})_{1,00}O$
17	I	6	Spl	Ц (2)	$(Mg_{0,91}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{0,92}(Fe_{0,11}Al_{0,30}Cr_{1,61})_{2,02}O_4$
18	II	5,5	Per	Ц (2)	$(Mg_{0,93}Fe_{0,07}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,02}O$
20	II	5,2	Per	Кр (2)	$(Mg_{0,86}Fe_{0,10}Cr_{0,04}Al_{0,03})_{1,03}O$
21	II	4,8	Mtc	–	$(Ca_{0,85}Mg_{1,07}Fe_{0,01})_{1,93}(Si_{0,96}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{0,98}O_4$
22	II	5,5	Spl	Ц (2)	$(Mg_{0,94}Mn_{0,01}Fe_{0,05})_{1,00}(Fe_{0,14}Al_{0,42}Cr_{1,47})_{2,03}O_4$
23	II	5,2	Spl	Кр (2)	$(Mg_{0,98}Mn_{0,01}Co_{0,01}Ni_{0,01})_{1,11}(Fe_{0,25}Al_{1,02}Cr_{0,78}Ti_{0,01})_{2,06}O_4$
24	II	5,5–5,0	Ol	(6)	$(Mg_{1,90}Ca_{0,03}Fe_{0,05}Ni_{0,01})_{2,00}(Si_{0,99}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{1,01}O_4$
25	III	0,80	Spl	Вкл	$(Mg_{0,83}Mn_{0,01}Ni_{0,28}Co_{0,04})_{1,16}(Fe_{1,13}Al_{0,46}Cr_{0,47}Ti_{0,01})_{2,12}O_4$
26	III	0,70	Spl	–	$(Mg_{0,49}Mn_{0,01}Ni_{0,57}Co_{0,05}Cu_{0,02})_{1,14}(Fe_{1,04}Al_{0,71}Cr_{0,37}Ti_{0,01})_{2,13}O_4$
27	III	0,65	Ni-Per	–	$(Mg_{0,42}Ni_{0,20}Fe_{0,16}Al_{0,05}Cr_{0,04}Co_{0,02}Cu_{0,01})_{0,90}O$
28	III	0,65	Per	–	$(Mg_{0,41}Fe_{0,18}Al_{0,06}Cr_{0,05}Ni_{0,1}Co_{0,01})_{0,90}O$
29	III	0,63	Ni-Per	Кр	$(Mg_{0,69}Fe_{0,03}Cr_{0,01}Ni_{0,33}Co_{0,02}Cu_{0,01})_{1,07}O$
30	III	0,55	Spl	–	$(Mg_{0,76}Mn_{0,01}Ni_{0,22}Co_{0,02}Cu_{0,02})_{1,03}(Fe_{0,26}Al_{1,20}Cr_{0,58}Ti_{0,01})_{2,05}O_4$
31	III	0,40	Mg-Bunz	–	$(Ni_{0,66}Mg_{0,24}Fe_{0,05}Cu_{0,03}Co_{0,02}Cr_{0,01}Al_{0,01})_{1,02}O$
32	III	0,40	Spl	Кр	$(Mg_{0,49}Ni_{0,52}Co_{0,04}Cu_{0,03})_{0,99}(Fe_{0,92}Al_{0,84}Cr_{0,30}Ti_{0,01})_{2,07}O_4$
33	III	0,5–0,1	Ol	(2)	$(Mg_{1,78}Ca_{0,02}Fe_{0,05}Ni_{0,14}Co_{0,01})_{2,0}(Si_{0,99}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{2,01}O_4$
34	III	0,07–0,06	Spl	(2)	$(Mg_{0,70}Mn_{0,01}Ni_{0,15}Co_{0,03}Cu_{0,03})_{1,01}(Cr_{1,46}Fe_{0,21}Al_{0,41}Ti_{0,01})_{2,09}O_4$
35	III	0,05	Spl	(2)	$(Mg_{0,86}Ni_{0,14}Co_{0,03}Cu_{0,02})_{1,05}(Fe_{0,26}Al_{1,17}Cr_{0,64}Ti_{0,01})_{2,08}O_4$
36	IV	0,04	Spl	Ц	$(Mg_{0,87}Mn_{0,01}Ni_{0,11}Co_{0,02}Cu_{0,01})_{1,02}(Fe_{0,26}Al_{1,17}Cr_{0,59}Ti_{0,01})_{2,18}O_4$
37	IV	0,03	Ni-Spl	Кр	$(Mg_{0,44}Mn_{0,01}Ni_{0,53}Co_{0,04}Cu_{0,03})_{1,05}(Fe_{0,92}Al_{0,74}Cr_{0,31}Ti_{0,01})_{1,98}O_4$
38	IV	0,03	Ni-Spl	–	$(Mg_{0,34}Mn_{0,01}Ni_{0,65}Co_{0,04}Cu_{0,03})_{1,07}(Fe_{1,05}Al_{0,62}Cr_{0,23}Ti_{0,01}Na_{0,03})_{1,94}O_4$
39	IV	0,03–0,04	Mtc	(2)	$(Ca_{0,86}Mg_{0,74}Fe_{0,02}Ni_{0,24})_{1,88}(Si_{0,94}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{0,98}O_4$
40	IV	0,03	Gl	–	$(Si_{12,08}Ti_{0,03}Al_{6,66}Fe_{0,39}Mg_{6,11}Ca_{3,02}Na_{4,54}K_{2,36}Cr_{0,05}Ni_{1,85}P_{0,04})O_{50}$
41	V	0,02	Mg-Buns	S	$(Ni_{0,50}Mg_{0,29}Fe_{0,07}Al_{0,02}Co_{0,02}Cr_{0,02}Cu_{0,02}Na_{0,02}Si_{0,01})_{0,96}O$
42	V	0,01	Mg-Buns	–	$(Ni_{0,52}Mg_{0,35}Fe_{0,04}Al_{0,01}Co_{0,02}Cr_{0,01}Cu_{0,03}Na_{0,02}Si_{0,01})_{1,01}O$
43	V	0,01	Mtc	–	$(Ca_{0,88}Mg_{0,75}Fe_{0,02}Ni_{0,27}Co_{0,02}Cu_{0,02}Na_{0,02})_{1,96}(Si_{0,97}Al_{0,01}Cr_{0,01})_{0,99}O_4$
44	V	0,01	Gl	–	$(Si_{12,10}Al_{10,96}Fe_{0,97}Mg_{0,29}Ca_{0,07}Na_{7,65}K_{4,50}Cr_{0,04}Ni_{0,37}Cu_{0,04})_{36,67}O_{50}$

\* Обозначения такие же, как в табл. 1.

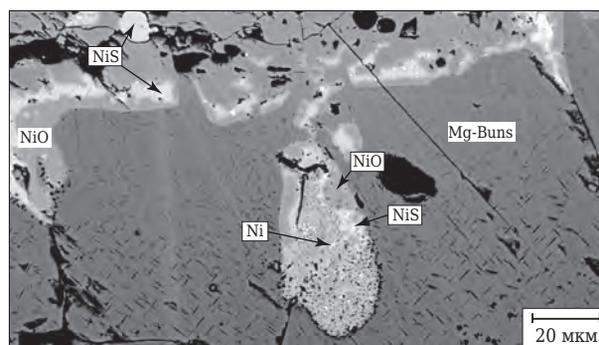
на выделениями белого цвета (BSE), заполняющими промежутки между кристаллами шпинели (серого цвета). Она содержит почти 0,8 ф. е. Ni и около 0,2 ф. е. Mg (см. табл. 1, анализ 48). Другие элементы (Cr, Fe, Al) содержатся в малых количествах, что позволяет отнести эту фазу не к шпинелидам, а к оксидам. Стекло в этой зоне проанализировать не удалось, так как его выделения слишком малы (1–3 мкм). Они диагностируются только на картах характеристического излучения щелочных элементов. Присутствие стекла подтверждается наличием калия (~0,2 мас.%)

на выделениями белого цвета (BSE), заполняющими промежутки между кристаллами шпинели (серого цвета). Она содержит почти 0,8 ф. е. Ni и около 0,2 ф. е. Mg (см. табл. 1, анализ 48). Другие элементы (Cr, Fe, Al) содержатся в малых количествах, что позволяет отнести эту фазу не к шпинелидам, а к оксидам. Стекло в этой зоне проанализировать не удалось, так как его выделения слишком малы (1–3 мкм). Они диагностируются только на картах характеристического излучения щелочных элементов. Присутствие стекла подтверждается наличием калия (~0,2 мас.%)

в валовом анализе площадок в образце. Оливин тоже находится в виде мелких выделений, однако его удалось проанализировать в пределах зоны IV (см. табл. 1, анализы 50–58). На протяжении 0,62 мм в состав оливина входило больше Ni (от 0,06 до 0,6), т. е. его количество увеличивалось в 10 раз. Это является ярким подтверждением интенсивной диффузии Ni из расплава в огнеупор. На границе зон IV и V наблюдается кайма из выделений оливина причудливой формы (см. рис. 2, б), которую можно отнести еще к зоне IV.

В **зоне V** по четко выраженной границе происходит дальнейшее изменение фазового состава. Зона сложена главным образом бунзенитом и небольшим количеством (~10 мол. %) шпинелидов и оливина, образующего тончайшие прожилки между другими фазами. По петрохимическим пересчетам валового состава в зоне V содержится около 90 % бунзенита и 10 % никельсодержащего оливина. В бунзените присутствуют 86–90 мас. % NiO, 4–8 % MgO, по 2–3 % FeO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т. е. бунзенит представляет собой твердый раствор этих компонентов. Зона V расположена непосредственно на контакте с расплавом никеля и шлака, ее мощность около 0,2 мм. На рис. 2, а, б виден этот контакт — огнеупор отделен от расплава никеля трещиной отдельности, образовавшейся при остывании тигля. На краю зоны V, сложенной бунзенитом (при заданном контрасте — темно-серого цвета в BSE, рис. 5), обращенной к расплаву, видна более светлая кайма из практически чистого NiO. В нем имеется прерывистая полоса светло-серого цвета из сульфидов Ni и Cu. Видны также каплевидные выделения NiO и NiS. Самые мелкие капли белого цвета, встречающиеся в зоне V, состоят из металлического Ni. В бунзените зон IV и V наблюдаются тонкие вроски темно-серого цвета с закономерным расположением выделений, являющихся, по-видимому, результатом распада твердых растворов в сложной системе шпинелидов и оксидов никеля.

Металлическая фаза (**зона 01**) колонки взаимодействия представлена почти на 90 % никелем. В ней содержатся около 9,5 % Cu и десятые доли процента Co, Fe и Al (см. табл. 1, анализ 60). В основной металлической фазе встречаются включения NiO, NiS и (Ni,Fe)O с примесями Co и Cu. По составу шпинели и других фаз реакционных зон огнеупора можно утверждать, что Ni и Co интенсивно привносились из металлического расплава в огнеупор, в то время как Cu не проявляла большой активности. В огнеупоре не образовывалось ни одной фазы, куда могла бы войти Cu. Лишь на самом контакте она соединялась с диффундирующей из расплава серой с образованием сульфида.



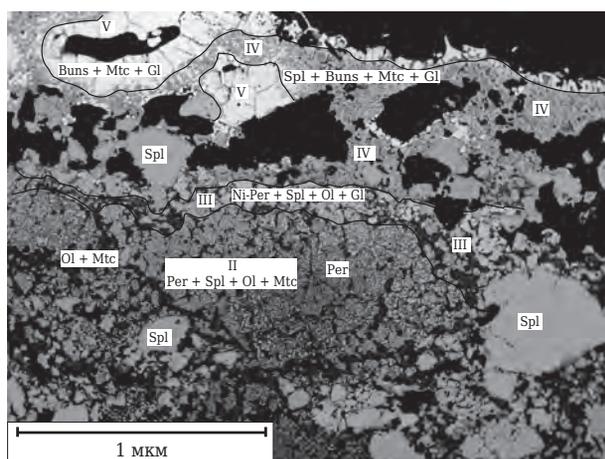
**Рис. 5.** Край зоны V (образец № 4), состоящий в основном из бунзенита. Вверху видны более светлая кайма, сложенная NiO, каплевидные выделения NiO, сульфидов Ni и Cu и металлического Ni

Шлак в данном опыте изучить не представлялось возможным, так как он, по-видимому, целиком диффундировал в материал огнеупора.

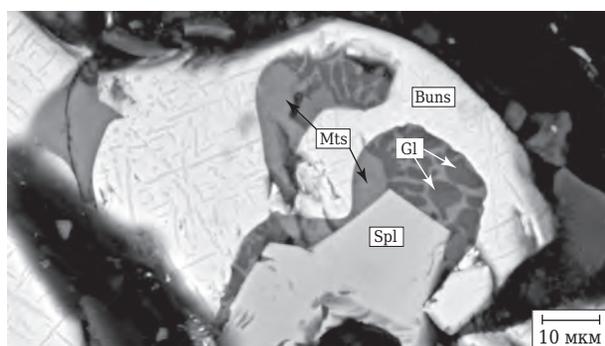
Образец № 3 после взаимодействия с расплавом шлака при 1600 °C похож на образец № 4. Толщина плотной каймы темно-бурого цвета, образовавшейся в огнеупоре на границе со шлаком после опыта, составляет от 2,5 до 6 мм и вполне сопоставима с толщиной каймы образца № 4. Край каймы (1,0–1,5 мм) на поверхности лунки приобрел черный цвет и высокую пористость. Порфиробластовая структура в огнеупоре сохранилась. Под оптическим микроскопом видно, что по мере приближения к контакту с расплавом шлака значительно увеличивается содержание силикатов — оливина и монтичеллита. Оливин имеет высокое двупреломление, прямое погасание, положительное удлинение, (+) 2V = 88°. Монтичеллит по сравнению с оливином имеет более низкое двупреломление, отрицательный оптический знак при большом 2V. Силикаты образуют сростки из мелких зерен, располагающихся в промежутках между агломератными скоплениями периклаза и обломками хромистой шпинели и между зернами этих минералов в связующей массе.

Неожиданным при изучении образца № 3 явилось обнаружение Ni, вошедшего в состав всех изучаемых минералов, как и в образце № 4, хотя никелевый расплав в тигель не загружался. Согласно частному сообщению Б. Н. Григорьева, Ni попал в образец из шлака, загрязненного каплями металла. В то же время, как и в образце № 4, в образце № 3 отсутствует слой самого шлака, который проявляется только в виде мелких шариков по стенкам тигля, изучить которые не представлялось возможным.

Зональность, выявленная в образце № 3, сходна с образовавшейся в образце № 4 (рис. 6).



**Рис. 6.** Зональная структура хромитопериклазового огнеупора, образовавшаяся при его взаимодействии с расплавом шлака (образец № 3)



**Рис. 7.** Ассоциация фаз Buns + Spl + Mtc + Gl в приконтактной реакционной зоне V хромитопериклазовый огнеупор – шлаковый расплав (образец № 3)

Однако мощность реакционных зон III, IV и V меньше, чем в образце № 4. Фазовый состав зон I и II и их химический состав примерно такие же, как образце № 4. Некоторые различия возникают начиная с зоны III (см. табл. 3, 4). Мощность зоны III невелика (0,2–0,4 мм), но выделяется она отчетливо. Ассоциация фаз зоны III: NiPer + Spl + Ol + Gl. Если в образце № 4 в зоне III полностью исчез периклаз и она состояла из шпинели и оливина, то в образце № 3 периклаз не исчез. По отчетливой границе в его составе резко увеличивается содержание Ni до 0,20–0,33 ф. е. и Fe до 0,16 ф. е. (см. табл. 3, анализ 27) и, соответственно, уменьшается содержание Mg. То же относится к составу включений шпинели в периклазе и к новообразованной шпинели, в которых содержание Ni возрастает до 0,28–0,52 ф. е. В зоне III имеется также высокоглиноземистая шпинель (см. табл. 3, анализ 35). Кроме периклаза и шпинели, в зоне III присутствуют Ni-содержащий оливин и алюмосиликатное стекло, состав которого не удалось определить из-за малых размеров его выделений.

Характерной особенностью образца № 3 является образование множества крупных пор в пределах зон IV и V. Зона IV, как и у образца № 4, состоит главным образом из зональных зерен шпинели, центральная часть которых имеет более магнезиальный и высокоглиноземистый состав (см. табл. 3, анализ 36), а края более богаты (см. табл. 3, анализы 37, 38) Fe и Ni (Ni-Spl). Следует отметить, что в пределах зон III и IV наблюдается больше реликтовых крупных зерен хромистой шпинели, чем было в образце № 4. Кроме того, в зоне IV присутствует высокощелочное алюмосиликатное стекло (см. табл. 3 и 4, анализ 40), в котором содержатся Cr, Ni и P. Силикаты в зоне IV находятся в подчиненном количестве и представлены монтчеллитом. Периклаз и оливин встречаются в виде реликтовых зерен.

Отличие образца № 3 от образца № 4 — менее отчетливо проявленная зона V, которая в образце № 3 местами прерывается и имеет меньшую мощность. Зона сложена также почти нацело бунзенитом, небольшим количеством шпинели и алюмосиликатного стекла. Интересной особенностью зоны V является ассоциация этого стекла не только со шпинелью, как в образце № 4, но и с монтчеллитом (рис. 7), встречающимся в малых количествах. Стекло сильно обогащено щелочами и алюминием (табл. 3, анализ 44). Оно содержит примеси никеля и бария. Состав стекла не соответствует составу шлака, что свидетельствует о его образовании в огнеупоре в результате химического взаимодействия огнеупора с шлаком, а не внедрения его в материал тигля.

Состав минералов по колонке взаимодействия по мере приближения к шлаковому расплаву изменяется следующим образом. В периклазе, особенно по краю зерен, увеличивается содержание Al, Fe, Ni, Co и уменьшается содержание Mg. В шпинели по разрезу колонки имеется общая тенденция уменьшения содержания Cr и Mg и увеличения содержания Al, Fe, Ni и Co. Наиболее резкие изменения наблюдаются на границе зон II и III. В оливине и монтчеллите вблизи контакта появляются значительные примеси Fe, Ni и Co.

#### Сравнительный анализ валового состава огнеупоров по колонкам взаимодействия

Из анализа поведения элементов по разрезу реакционных колонок хромитопериклазовых огнеупоров (см. табл. 2 и 4, рис. 8, а, б) следует, что в присутствии *металлошлакового расплава* содержание оксидов главных элементов (Mg, Cr, Al, Ni) и размах их колебаний значительно больше, чем в присутствии только

Таблица 4. Валовый химический и нормативный фазовый составы исходного хромитопериклазового огнеупора и зон колонки его взаимодействия с шлаком (образец № 3)

Показатели	00	I	I	I	I	I	I	II	III	IV + V	IV*1	V*1
l, мм	> 25	25–21	21–19	19–17	17–13	10–8	8–6	6–1,2	1,2–0,5	0,5–0	0,03	0,01
Мощность зоны, мм	–	19	19	19	19	19	19	4,8	0,7	0,5	–	–
Валовый химический состав, мас. %:												
SiO <sub>2</sub>	4,79	6,34	6,53	6,43	6,68	5,40	8,59	17,03	8,78	8,66	38,03	39,92
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,00	0,08	0,06	0,17	0,16	0,19	0,16	0,17	0,36	0,12	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,49	9,02	9,72	9,60	9,56	5,71	7,06	5,83	6,17	23,00	17,83	30,08
FeO	8,10	8,89	8,89	8,90	9,18	9,44	10,44	15,47	12,32	15,97	1,07	2,63
MnO	0,37	0,31	0,37	0,36	0,32	0,37	0,33	0,24	0,30	0,32	–	–
MgO	63,66	57,18	52,63	53,60	53,99	61,15	56,60	51,57	55,67	14,19	12,9	–
CaO	1,98	2,62	2,66	2,70	2,86	2,17	1,55	0,54	1,29	3,64	8,90	0,20
Na <sub>2</sub> O	0,48	0,45	0,58	0,42	0,41	0,40	0,44	0,44	0,43	1,61	7,37	13,64
K <sub>2</sub> O	0,03	0,10	0,14	0,05	0,00	0,10	0,04	0,02	0,05	0,75	5,83	11,88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,04	15,09	18,09	17,87	16,73	15,11	14,52	8,37	12,05	18,63	0,22	–
NiO	–	–	–	–	0,10	–	0,10	5,24	2,27	10,73	7,27	1,47
CoO	–	–	–	–	–	–	0,13	1,08	0,50	1,12	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,11	–	–
SO <sub>3</sub>	–	–	0,30	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BaO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,19	–
Нормативный фазовый состав, мол. %:												
Per	63,5	59,1	52,6	53,3	54,4	65,7	66,0	56,6	–	–	–	–
твёрдый раствор NiO–MgO	–	–	–	–	–	–	–	–	58,8	18,8	–	–
Per	–	–	–	–	–	–	–	–	54,5	9,6	–	–
NiO+CoO	–	–	–	–	–	–	–	–	1,7	9,2	–	–
шпинелиды	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Chr	11,0	14,3	17,5	17,2	16,0	14,2	13,8	8,2	11,6	21,4	–	–
Spl(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	14,2	11,5	4,0	13,8	12,8	7,0	9,1	7,4	7,9	33,7	–	–
Ol	4,0	7,8	7,3	8,50	9,3	7,1	16,1	24,3	16,3	2,9	–	11,9
Mtc	7,2	1,7	5,1	3,7	1,9	1,3	1,0	1,5	3,35	11,4	–	–
Mw	–	3,3	3,5	3,5	3,7	2,8	2,0	–	–	–	–	–
Nph*2	–	2,3	–	–	1,8	1,9	2,0	1,9	2,1	9,0	–	50,4
Kls*3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,8	–	37,6

\*1 Состав стекла в зоне IV.

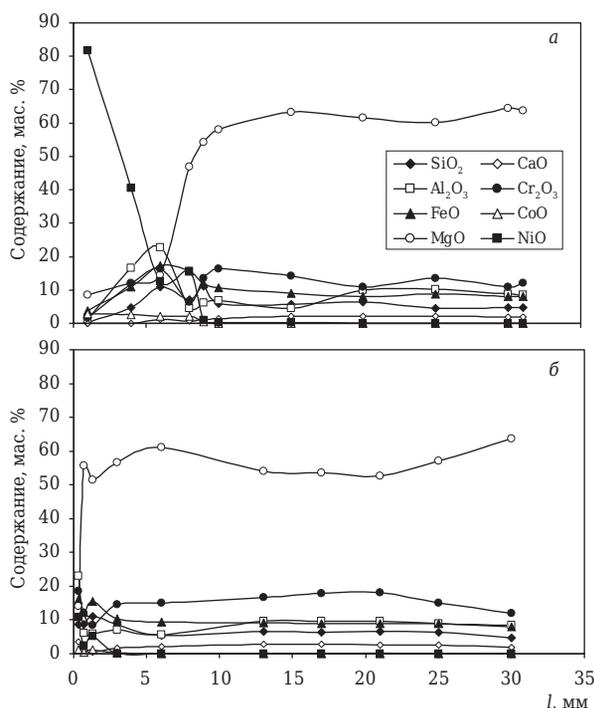
\*2 Nph — нефелин.

\*3 Kls — калисилит.

шлакового расплава. Общей тенденцией является существенное уменьшение содержания главного компонента огнеупора — магнезия по мере приближения к контакту с расплавами. Главное различие колонок с двумя расплавами или одним расплавом состоит в значительно большей (в 4,5 раза) мощности наиболее измененных зон колонок (III, IV и V) при взаимодействии с металлошлаковым расплавом, чем с одним только шлаковым. В присутствии одновременно никелевого и шлакового расплавов изменения проявляются более интенсивно. Если в присутствии расплавов шлака и никеля (образец № 4, см. табл. 2 и рис. 8, а) резкое падение содержания MgO наблюдается начиная с 10 мм от контакта (на границе зон II и III),

то в присутствии только одного шлака (образец № 3, см. табл. 4 и рис. 8, б) это происходит на расстоянии около 1 мм от контакта (в зоне IV). В обоих случаях содержание MgO в зоне контакта почти в 4 раза меньше, чем в зоне I колонки.

Одновременно с уменьшением содержания Mg происходит снижение концентрации Cr в огнеупоре. Сходство поведения Cr в обоих образцах (№ 3 и 4) состоит в том, что плавное снижение его содержания по колонке сменяется резким падением в 2 раза в конце зоны II, а затем некоторым возрастанием в зонах III и IV. Вблизи контакта огнеупоров с расплавами образцов № 3 и 4 проявляется различие: в образце № 3 остается высокое содержание Cr



**Рис. 8.** Изменение валового состава по колонкам взаимодействия хромитопериклазового (а, б) огнеупора в зависимости от расстояния (*l*) с металлошлаковым (а) и шлаковым (б) расплавами для образцов № 4 (а), № 3 (б). Крайние справа точки на рис. 8, а соответствуют составу исходного хромитопериклазового огнеупора (образец № 1)

в конце колонки, в образце № 4 — оно вновь уменьшается почти до нуля. Колебание содержания Cr в зонах III и IV фиксируется в составе зерен шпинели, среди которых имеются разновидности с высокой хромистостью. Оксиды MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выносятся из огнеупора в шлаковый и металлошлаковый расплавы. Некомпенсированный вынос, главным образом Mg, проявляется в образовании повышенной пористости материала в ближайших к контакту зонах III–V колонки.

Поведение Al, Si и Fe в процессе взаимодействия огнеупор–расплав сходны. Они активно участвуют в минералообразовании, входя в состав главных фаз — оксидов и силикатов. Содержание оксидов алюминия и железа в исходном хромитопериклазовом огнеупоре достаточно высоко — выше 8 мас. % (см. табл. 2, 4), SiO<sub>2</sub> 4,79 %. Если в первых двух зонах колонок обоих образцов содержание этих оксидов мало изменяется по сравнению с исходным (см. рис. 8, а, б), то в середине зоны II в образце № 4 происходят небольшое снижение, а затем резкое повышение концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 22,6 %, FeO до 17,3 %, SiO<sub>2</sub> до 11 %, а в зонах IV и V образца № 3 соответственно до 23, 16 и 8,7 %. Эти изменения в образцах, как и в случае с MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

наблюдаются на меньшем протяжении колонки в образце № 3 по сравнению с образцом № 4. Кроме того, в образце № 4 удалось наблюдать уменьшение концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и SiO<sub>2</sub> в зонах IV и V, что не наблюдалось в образце № 3. Увеличение концентрации оксидов Si, Al и Fe в зоне III происходит как за счет привноса из шлака и металлической фазы расплава, так и вследствие перегруппировки вещества в пределах колонки. Видно, что на протяжении реакционной колонки имеются небольшие волнообразные изменения концентрации этих компонентов.

Снижение содержания главных компонентов огнеупора — оксидов MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — и повышение второстепенных выражено в замене периклаза силикатами (оливином и монтichelлитом), а хромита — глиноземистой, железистой и никелистой шпинелью на границе зон II и III в образце № 4 и зоны IV в образце № 3, а также в образовании алюмосиликатного стекла. Увеличение концентрации Al и Si связано главным образом с их привносом из шлакового расплава, а концентрации Fe, по-видимому, с некомпенсированным выносом Mg и относительным увеличением содержания других элементов.

Изменение содержания таких элементов, как Ca, Na и K, в зонах I и II колонок взаимодействия мало. Однако в наиболее измененных зонах (III, IV, V), близких к контакту с расплавами, они приобретают особую роль, поскольку входят в состав образующегося межзернового алюмосиликатного расплава. Количество CaO возрастает до 3,6 %, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O — примерно до 1,5 и 1,0 % соответственно (см. табл. 4). Образование расплава делает материал края колонки менее устойчивым, легче подвергающимся коррозии и смыву металлургическими расплавами.

Особая роль в процессе взаимодействия принадлежит Ni. По данным эксперимента, его диффузия в огнеупор весьма значительна. За 12 ч Ni проникает в состав хромитопериклазового огнеупора (образец № 4) на глубину 17 мм. Первая небольшая концентрация NiO (0,18 %) появляется в начале зоны II, на протяжении зон II, III и IV она сильно возрастает, достигая 81,81 % в зоне V. Никель входит в состав шпинели, периклаза и монтichelлита в зоне II, в состав оливина, шпинели и стекла — в зоне III, в состав оливина, никелевой шпинели и бунзенина — в зонах IV и V. Подобным образом ведет себя Co, но его концентрации намного ниже (см. табл. 2), поскольку в исходном металлическом расплаве его в 10 раз меньше, чем Ni (см. табл. 1, анализ 60).

В образце №3 обнаружен также Ni начиная с зоны II, но максимальная его концентрация составляет 10,73% в зонах IV и V, поскольку содержание Ni в шлаковом расплаве, по-видимому, невелико. Особенностью колонки является преобладание монтичеллита над оливином по краю образца. Поэтому Ni и Co концентрируются в этих зонах в шпинели, магниево бунзените, монтичеллите и стекле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контрастность составов огнеупора и воздействующих на него металлургических расплавов и, как следствие, возникновение разности химических потенциалов элементов между реагирующими средами вызывают встречную диффузию компонентов между ними и образование зональных колонок взаимодействия при взаимодействии как с металлошлаковым расплавом, так и со шлаковым. С течением времени зоны разрастаются, захватывая все более удаленные от контакта участки огнеупора. Как было показано ранее авторами статьи в работах, посвященных

изучению поведения огнеупоров в процессе их службы в никелевом производстве [7–10], обмен компонентами приводит к коренному преобразованию фазового состава огнеупоров и возникновению менее устойчивых ассоциаций минералов. Негативным фактором, приводящим к разрушению огнеупоров, является появление в реакционных зонах алюмосиликатного стекла. Изоморфное внедрение Ni в периклаз, шпинель и силикаты с образованием менее высокотемпературных твердых растворов минералов [11] также снижает термическую и химическую устойчивость исходных огнеупоров и способствует их коррозии.

Анализ реакционного взаимодействия образцов хромитопериклазового огнеупора с металлургическими расплавами позволяет сделать вывод о том, что металлошлаковый расплав оказывается более агрессивным по отношению к огнеупору, чем шлаковый, что обуславливает значительно большую мощность зон колонки при участии первого расплава, более высокую степень фазового преобразования исходного огнеупора и, как следствие, его меньшую устойчивость.

## Библиографический список

1. **Хорошавин, Л. Б.** Огнеупоры нового поколения / Л. Б. Хорошавин. — Екатеринбург : Научное издание УрО РАН, 1996. — 58 с.
2. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелцын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
3. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справ. изд. В 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров; под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Грищенко. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
4. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров : справ. изд. / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехника, 2004. — 352 с.
5. **Штигерт, Д.** Новые углеродные связующие для производства огнеупоров / Д. Штигерт, С. Бенх, Д. Шнитцлер // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 35, 36.
6. **Трошенков, Н. А.** Определение шлакоустойчивости и шлакометаллоустойчивости периклазоуглеродистых и хромитопериклазовых огнеупоров / Н. А. Трошенков, А. А. Соколов, Б. Н. Григорьев, А. В. Лиходиевский // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 40–43.
7. **Граменицкий, Е. Н.** Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении в конвертере никелевого файнштейна / Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.
8. **Щекина, Т. И.** Состав и строение реакционных зон в колонках взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивной средой / Т. И. Щекина,

А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий [и др.] // Россия, XVI российское совещание по экспериментальной минералогии : тезисы докладов, Черногловка. — 2010. — С. 124–126.

9. **Shchekina, T. I.** Evolution of microstructure and composition of refractories at their interaction with metallurgical melts / T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskiy, A. M. Batanova // The 20th general meeting of the International mineralogical association: CD of Abstracts of, 21–27 August 2010, Budapest, Hungary.

10. **Щекина, Т. И.** Фазообразовательные процессы и структурные изменения в хромитопериклазовых огнеупорах, используемых при получении никеля / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 10. — С. 22–37.

**Shchekina, T. I.** Phase formation processes and structural changes in chromite-periclase refractories used during nickel production / T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskiy, A. M. Batanova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 5. — P. 363–376.

11. **Щекина, Т. И.** Изменение состава шпинелидов по колонке взаимодействия огнеупоров с расплавами никелевого производства при 1600 °С и 1 атм / Т. И. Щекина, Т. А. Курбыко, А. М. Батанова [и др.] // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСМПГ-2014 : тезисы докладов. — М. : ГЕОХИ РАН, 2014. — С. 135. ■

Получено 08.09.14

© Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, 2014 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОТРАБОТАННОЙ КВАРЦИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Приведены результаты исследования фазового состава отработанной кварцевой футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты методами рентгенофазового анализа. В состав футеровки входили кварцит, борная кислота и электрокорунд. Выявлены зоны футеровки и их фазовый состав. Установлены изменения параметров кристаллической решетки фазовых составляющих каждой зоны футеровки.

**Ключевые слова:** индукционная тигельная печь промышленной частоты (ИЧТ), рентгенофазовый анализ (РФА), кварцит, слой футеровки.

**А**ктивное использование индукционной тигельной печи промышленной частоты (ИЧТ) для выплавки чугуна в СССР началось в 70-е годы прошлого столетия. В те времена чугун, в соответствии с требованиями разработчиков этих печей, получали из металлозавалки, состоящей из литейных, передельных чугунов, возврата собственного производства, жидкого остатка в печи (1/3 от ее вместимости), чугунного лома и стального лома, доля которого составляла 10–15 %. Температура получения расплава в печи ограничивалась 1450 °С — при такой металлозавалке она выше и не требовалась. Кроме того, это соответствовало рекомендациям изготовителя печи.

Для футеровки индукционных печей (ИЧТ6–ИЧТ10) на таких заводах, как ГАЗ, ВАЗ и ЗИЛ, применяли первоуральский кварцит, который предварительно прокаливали при 800 °С в течение 6–8 ч для сушки и повышения термической стабильности. Количество влаги допускалось не более 0,3 %. Для этого в проектах литейных цехов предприятий предусматривалось оборудование, необходимое для выполнения этой технологической операции. В дальнейшем технология прокалики, необходимая для сушки кварцита, предусматривалась при проектировании новых литейных цехов. Стойкость такой футеровки составляла 250–350 плавов. Позже появилось понятие «синтетический чугун» — это чугун, выплавленный на металлозавалке, в

которой содержание стальных отходов составляло уже 30 %. Стойкость футеровки при этом снизилась, так как пришлось работать при температурах до 1550 °С.

В России чугун на общепринятой завалке получить было невозможно, поскольку исчез чугунный лом; при этом производство литейных и передельных чугунов сократилось и резко подорожало, в том числе за счет транспортных перевозок. По этой причине на многих производствах доля стального лома в металлозавалке составляла 70–80 %. Соответственно повысился температурный режим плавки, и стойкость футеровки начала значительно снижаться.

Стойкость футеровки повышается при введении в ее состав электрокорунда, который увеличивает сопротивляемость футеровки истирающему воздействию жидкого расплава при работе на металлозавалке и при повышенных температурных режимах. Кроме того, на свойства футеровки влияет технология сушки кварцита. Применяемая технология использования кварцита в составе футеровки была основана на том, что после сушки и охлаждения кварцита никаких изменений в нем не происходит. В дальнейшем в процессе спекания (подъем температуры по специальному графику, который зависит от вместимости печи) и выдержки при 1450–1470 °С в кварците происходят фазовые изменения; в полуспеченной зоне он превращается в тридимит, в спеченной — в кристобалит (рис. 1). Для кварцевой футеровки фазовые изменения, в результате которых кварцит превращается в тридимит, благоприятны, так как он может обеспечивать стабильный объем футеровки при большом числе теплосмен. В то



В. А. Кукарцев

E-mail: sarabernar777@mail.ru

же время кристобалит позволяет снизить напряжения в футеровке и способствует уменьшению ее роста, особенно при высоких температурах [1].

Однако проведенный анализ режимов проковки кварцита показал, что в кварците, прокованном при 800 °С, а затем охлажденном до температуры окружающей среды, изменения все-таки происходят [2]. Размеры ячейки кристаллической решетки не меняются, однако наблюдаются сдвиг угла межплоскостных расстояний и изменение размеров межплоскостных расстояний. В дальнейшем эти изменения приводят к тому, что после спекания и дальнейшей эксплуатации футеровки кварцит приобретает фазовый состав, соответствующий тридимиту. В кварците, высушенном при 200 °С, таких изменений не происходит, и после спекания и дальнейшей эксплуатации футеровки он приобретает фазовый состав, соответствующий кристобалиту. Эти данные были получены при исследовании чистого кварцита, а не футеровки в целом.

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений, произошедших в различных слоях футеровки после ее эксплуатации. Для этого был отобран образец футеровки, который состоял из трех зон (слоев): сыпучей, полуспеченной и спеченной. В состав футеровки кроме кварцита и борной кислоты входил электрокорунд. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре BRUKERD8 ADVANCE с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Для проведения температурных экспериментов на дифрактометре применяли высокотемпературную камеру НТК 16. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом, регистрация дифракционного спектра осуществлялась с применением высокоскоростного позиционно-чувствительного детектора VANTEC-1. Съемку про-

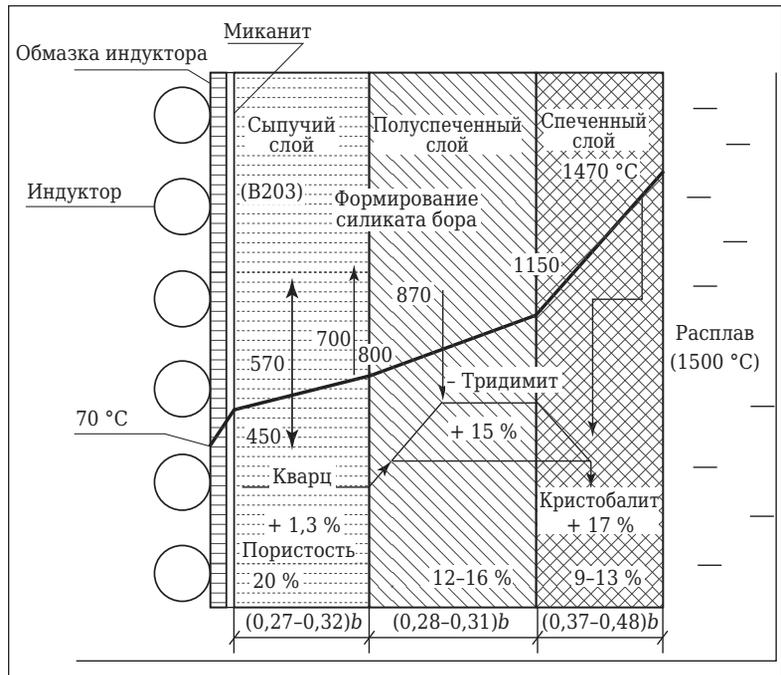


Рис. 1. Оптимальное (по толщине) расположение слоев и их фазовый состав в стенке кварцитового тигля;  $b$  — толщина футеровки

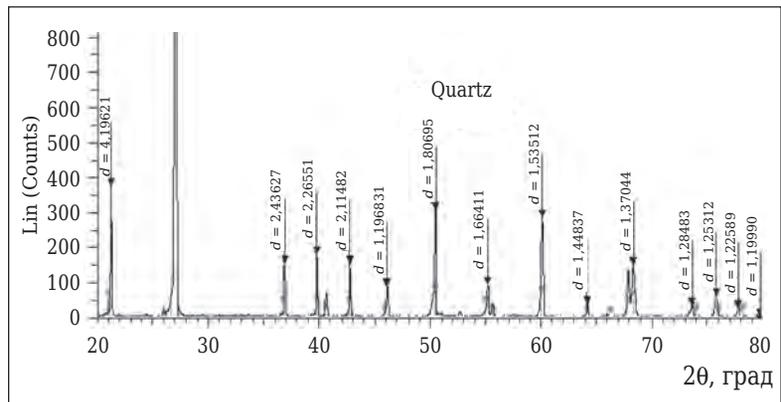


Рис. 2. Дифрактограмма сыпучего слоя футеровки, снятая при 25 °С: ■ — кварцит

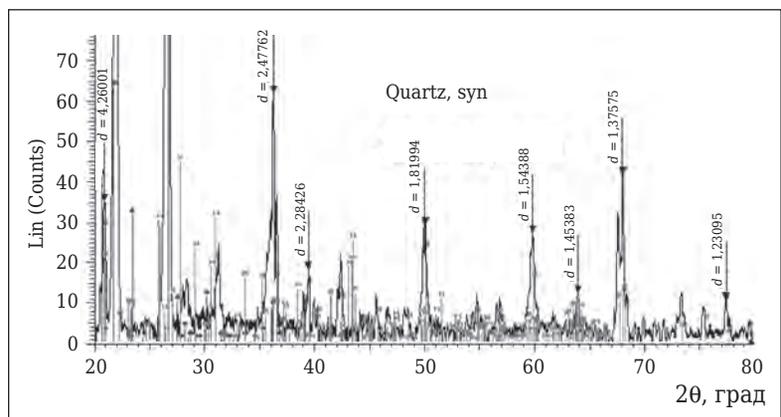
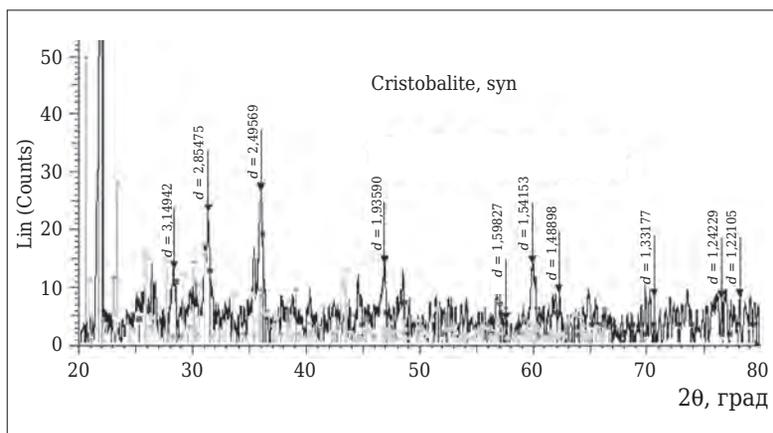


Рис. 3. Дифрактограмма полуспеченного слоя футеровки, снятая при 25 °С: ■ — кварцит; ● — тридимит; ▲ — силикат Dumortierite ( $Si_{2,98}Al_{6,81}B_{96}O_{18}$ )



**Рис. 4.** Дифрактограмма спеченного слоя футеровки, снятая при 25 °С: ◆ — тридимит; ■ — кристобалит; ● — силикат Dumortierite ( $\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{6,81}\text{B}_{96}\text{O}_{18}$ )

водили на углах сканирования  $2\theta = 10 \div 90^\circ$  с шагом  $0,007^\circ$ .

На дифрактограмме сыпучего слоя было обнаружено, что в кварците никаких изменений не произошло. Кристаллическая решетка — гексагональная с  $a = b = 4,90300 \text{ \AA}$  и  $c = 5,39300 \text{ \AA}$ , а усредненный размер межплоскостного расстояния  $d_{\text{ср}} = 1,83124 \text{ \AA}$  (рис. 2). Дифрактограмма полуспеченного слоя показала следующее: кроме чистого кварцита появилась фаза тридимита и силиката, образовавшегося при соединении его с бором и алюминием (рис. 3). Из всей условной площади сформировавшихся фаз кварцит составляет 39 %, тридимит 38 %, силикат 23 %. Кварцит имеет гексагональную решетку с  $a = b = 4,91344 \text{ \AA}$  и  $c = 5,40524 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{ср}} = 1,73088 \text{ \AA}$ , т. е. размеры ячейки увеличились примерно на 2 %, а объем примерно на 0,65 %. Тридимит имеет гексагональную решетку с  $a = b = 9,94000 \text{ \AA}$ ,  $c = 40,92000 \text{ \AA}$  и  $d_{\text{ср}} = 4,16195 \text{ \AA}$ . Силикат находится в виде орторомбической решетки с  $a = 11,80000 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,22190 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,69900 \text{ \AA}$  и  $d_{\text{ср}} = 1,96521 \text{ \AA}$  [3]. Для сформировавшихся фаз полуспеченного слоя  $d_{\text{ср}} = 2,26396 \text{ \AA}$ . За счет того, что 61 % кварцита находится в виде новых

### Библиографический список

1. **Платонов, Б. П.** Индукционные печи для плавки чугуна / Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Багуцкая [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.
2. **Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первовуральского кварцита, используемого для футеровки индукционных печей / В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 44–46.
- Kukartsev, V. A.** Study by X-Ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar

фазовых составляющих, а именно в виде тридимита и силиката, плотность полуспеченного слоя увеличилась на 23 %. По этой причине этот слой хорошо защищает футеровку от проникновения по микротрещинам жидкого металла.

Дифрактограмма спеченного слоя футеровки показала (рис. 4), что он состоит из аморфной составляющей, включающей не сформировавшиеся фазы тридимита, силиката ( $\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{6,81}\text{B}_{96}\text{O}_{18}$ ), а также кристобалита. Кристобалит имеет тетрагональную решетку с  $a = b = 4,97100 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,91800 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{ср}} = 2,04865 \text{ \AA}$  и составляет условную площадь  $8,023 \text{ \AA}^2$ , что соответствует примерно 70 % всего спеченного слоя футеровки (рис. 4). Так как  $d_{\text{ср}}$  спеченного слоя по сравнению с полуспеченным уменьшился за счет присутствия только одной хорошо окристаллизованной и однородной фазы в виде кристобалита, плотность всего слоя снизилась на 10 %. Это позволяет сделать вывод о том, что в нем появились микротрещины, в которые может проникать жидкий расплав.

Таким образом, установлено, что кварцит, подвергнутый сушке при  $200^\circ\text{C}$ , позволяет получить футеровку, которая после эксплуатации содержит в полуспеченном слое тридимит и силикат, а в рабочем слое — кристобалит. Дальнейшая эксплуатация такой футеровки становится опасной из-за уменьшения ее плотности и появления микротрещин. Применение электрокорунда приводит к образованию силиката в виде соединения  $\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{6,81}\text{B}_{96}\text{O}_{18}$ , имеющего более высокую плотность, так как его величина  $d_{\text{ср}}$  на 12 % больше, чем у кварцита. Кроме того, электрокорунд имеет более высокую температуру плавления, поэтому повышает огнеупорность футеровки и ее устойчивость к истирающему воздействию жидкого расплава.

- distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415.
3. **Бетехтин, А. Г.** Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. — М. : КДУ, 2007. ■

Получено 08.06.14

© В. А. Кукарцев, А. К. Абкарян, В. Г. Бабкин, 2014 г.

А. А. Васин<sup>1</sup>, К. Т. Н. В. П. Тарасовский<sup>1, 2</sup> (✉),  
В. В. Рыбальченко<sup>1</sup>, А. Ю. Омаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 666.3-127:669.71

## ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СПЛАВА Al–Mg (20 мас. %)

Представлены результаты растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа порошков, полученных химическим диспергированием сплава Al–Mg (20 мас. %) и образцов пористых керамических материалов из этих порошков. В процессе химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава получают порошки различных фракций. В качестве объекта для исследования был выбран порошок фракции мельче 50 мкм. Образцы керамики готовили методом полусухого прессования. Описаны особенности фазового состава и структуры термообработанных порошков и керамики, полученных при высоком содержании магния в исходном сплаве.

**Ключевые слова:** пористая керамика, метод химического диспергирования, сплав Al–Mg (20 мас. %), фрактограмма поверхности излома.

**В** настоящее время в промышленном производстве требуется применение изделий из различных керамических материалов, в частности из пористых проницаемых материалов для создания новых видов фильтрующих элементов и высокоэффективных теплоизоляционных изделий [1]. Поэтому получение пористых керамических материалов с высоким уровнем эксплуатационных параметров и заданной структурой пористого пространства является актуальным.

Цель настоящей работы — исследование микроструктуры и свойств порошка, полученного методом химического диспергирования из сплава Al–Mg (20 мас. %) и керамического материала на его основе.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СПЛАВА Al–Mg (20 мас. %)

Исходный порошок смешанных гидроксидов получали методом химического диспергирования сплава Al–Mg путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра. Полученный из маточного раствора порошок обезвоживали, многократно отмывали дистиллированной

водой путем фильтрации под вакуумом и прокаливали при 1250 °С в течение 1 ч [2].

Отличительной особенностью полученных порошков является то, что они состоят практически из двух фракций — мельче 50 мкм и от 315 до 630 мкм. Для исследований была выбрана фракция мельче 50 мкм. Образцы керамики получали методом полусухого прессования (150 МПа) с последующим спеканием (1450 °С, выдержка 1 ч). После спекания образцы имели кажущуюся плотность 1,72 г/см<sup>3</sup>, открытую пористость 58,41 %, предел прочности при сжатии 175 МПа.

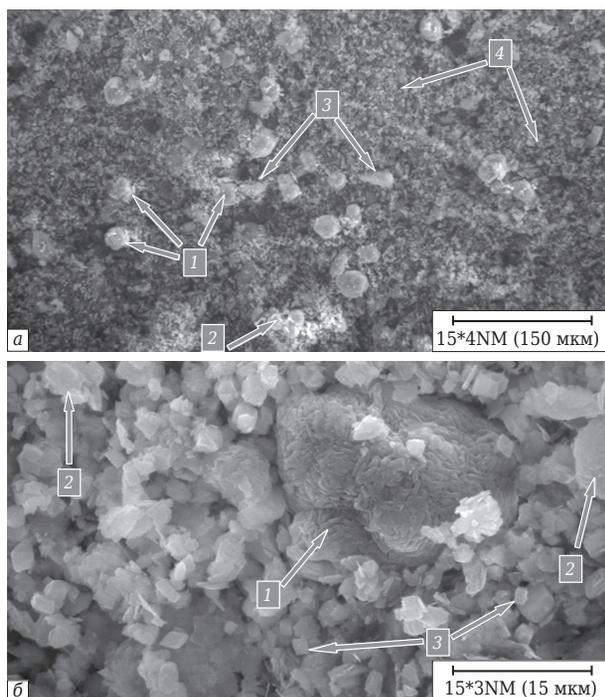
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВ

Порошки исследовали на растровом электронном микроскопе «FEI Helios NanoLab DualBeam» при различном увеличении (рис. 1). В порошке присутствуют частицы микронного и субмикронного размеров (рис. 1, а, серо-белое поле, фаза 4). Частицы порошка мелкодисперсной фазы представлены как индивидуальными, так и объединенными в агломераты изометричными частицами. Наблюдаются также остроугольные (см. рис. 1, а, фаза 3), сферические (одионочные — фаза 1), агломерированные по поверхности мелкокристаллической фазой (рис. 1, б, фаза 1) и пластинчатые частицы (рис. 1, б, фаза 2). Размеры пластинчатых частиц порошка составляют от 1 до 5 мкм, сферических от 1 до 15 мкм. Для сферических частиц этой фракции характерно наличие ка-

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

**Фазовый состав порошков, подвергнутых термообработке**

Фаза	Содержание фазы, мас. %	Тип кристаллической решетки	Параметры кристаллической решетки
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64,5	Кубическая	$a = 8,083 \text{ \AA}, b = 8,083 \text{ \AA}, c = 8,083 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	Ромбоэдрическая	$a = 4,761 \text{ \AA}, b = 4,761 \text{ \AA}, c = 12,997 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
MgO	20,5	Кубическая	$a = 4,217 \text{ \AA}, b = 4,217 \text{ \AA}, c = 4,217 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	8,5	Гексагональная	$a = 5,602 \text{ \AA}, b = 5,602 \text{ \AA}, c = 22,626 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	4,0	Моноклинная	$a = 12,486 \text{ \AA}, b = 8,910 \text{ \AA}, c = 5,446 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 97,65^\circ, \gamma = 90^\circ$



**Рис. 1.** Микроструктура порошка после синтеза

навок химического травления (см. рис. 1, б, фаза 1), образование которых, вероятно, обусловлено снижением поверхностной энергии сферических частиц.

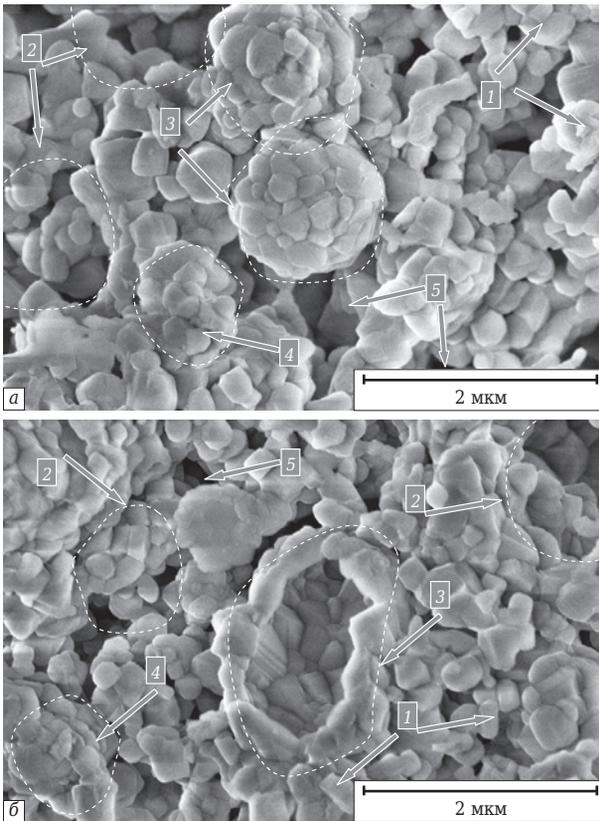
Фазовый состав порошка исследовали на рентгеновском дифрактометре «ARL X'TRA. Thermo Fisher Scientific» (см. таблицу). Основными кристаллическими фазами порошка после синтеза являются шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и периклаз. Благородная шпинель образовалась при высокотемпературной термообработке осадка сложного гидроксида, включающего ионы магния и алюминия, являющегося ее промежуточной формой. Кроме того, в порошковой пробе обнаружено небольшое количество мелкодисперсного корунда  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> с моноклинной кристаллической решеткой можно объяснить попаданием кальция

при отмывке порошка в водопроводной воде с повышенной жесткостью, обусловленной присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ**

Для исследования структуры керамического материала были получены фрактограммы поверхности излома образцов (рис. 2), образованные в результате осевого сжатия цилиндрического образца. Поверхность излома имеет ярко выраженный рельеф, образованный мелкодисперсной фазой (см. рис. 2, а, фаза 1) — субмикронными и микронными кристаллами (зернами). Данные петрографического анализа показали, что эта фаза представлена кристаллами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>. Помимо мелких кристаллов, структура керамики содержит агломераты, образованные этими кристаллами. Появление такого поверхностного излома связано с преимущественным отрывом зерен и их агломератов при разрушении массивного образца вследствие действия сдвиговых и растягивающих напряжений с образованием соответствующих полостей. Для материала характерно наличие таких видов пор (см. рис. 2, а, фаза 4), как поры мелкодисперсной фазы (связки), агломератные и межагломератные поры, а также поры, образованные полыми округлыми частицами. Пористое пространство связки представлено сообщающимися каналобразными порами.

При исследовании структуры керамического материала установлено наследование геометрической формой зерен в спеченном материале формы частиц исходного порошка. Округлые гранулы не теряют свою форму и геометрические размеры после формования и спекания. Движение фронта разрушения по образцу из керамики приводит к раскрытию округлых гранул с образованием осколков в



**Рис. 2.** Микроструктура поверхности излома керамики (а, б — различные участки): 1 — мелкодисперсная фаза (субмикронные и микронные кристаллы); 2 — пласти, образованные за счет отрыва зерен; 3 — сферические зерна; 4 — агломераты, образованные мелкодисперсной фазой; 5 — меагломератные поры

виде полусфер (см. рис. 2, б). При этом видно, что круглые гранулы являются полыми с беспористой оболочкой. Полые сферические гранулы играют важную роль в процессе разрушения пористого керамического материала. Анализ фрактограмм излома образцов показал возможность двух механизмов разрушения: развитие трещины на дефектах оболочки сфе-

рических частиц и по границам раздела между мелкокристаллической фазой и этими частицами. Керамические материалы с такой структурой должны обладать повышенными прочностью и термостойкостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в порошке, полученном методом химического диспергирования сплава Al-Mg (20 мас. %), имеются частицы различной формы: пластинчатые (плоские и изогнутые), изометричные, сферические и остроугольные. Кроме того, отмечены агломераты из сферических частиц, при этом их поверхность имеет ярко выраженный ступенчатый рельеф.

Из анализа фрактограмм поверхности излома образцов керамики установлено, что ее структура состоит из диффузионно-связанных зерен и большого количества полых округлых гранул. Кроме того, имеется большое количество пор различного размера и конфигурации.

Исследованный высокопористый керамический материал может в перспективе найти применение для изготовления фильтрующих элементов или теплоизоляционных изделий.

\* \* \*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения научно-исследовательской работы «Проведение исследований по оценке влияния структуры порового пространства и поверхностного заряда керамики на ее проницаемость» по государственному заданию № 11.2504.2014/К от 18 июля 2014 г. на оборудовании Центра коллективного пользования «Научно-технологические исследования в машиностроении».*

### Библиографический список

1. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов ; под ред. проф. И. Я. Гузмана. — М. : Стройматериалы, 2003. — С. 458, 459.
2. **Омаров, А. Ю.** Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования / А. Ю. Омаров,

Ф. З. Бадаев, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 32–35. ■

Получено 15.09.14

© А. А. Васин, В. П. Тарасовский, В. В. Рыбальченко, А. Ю. Омаров, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 第九届先进陶瓷国际研讨会

### The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

#### 9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

www.ccs-cicc.com/CICC-9

г. Гуйлинь, Китай

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА

Разработана новая методика цифрового анализа при микроскопическом изучении структурных элементов плавленного периклаза, претендующая на объективность. Представлены основные параметры, отличающие предложенный метод исследования от обычного линейного с помощью хорд. В качестве примера приведены размеры кристаллов плавленного периклаза производства Группы «Магнезит» и других производителей, измеренные старым и новым методами. Аprobация плавленного периклаза с содержанием MgO более 97,5% с различным соотношением CaO/SiO<sub>2</sub> в периклазоуглеродистых огнеупорах не выявила влияния этого параметра на их стойкость в футеровке сталеразливочных ковшей.

**Ключевые слова:** плавленный периклаз, линейный метод определения размера кристаллов, метод случайных хорд, цифровой метод определения, периклазоуглеродистые изделия, футеровка, соотношение CaO/SiO<sub>2</sub>.

### ВВЕДЕНИЕ

Качество огнеупорных материалов, изготавливаемых с использованием плавленного и спеченного периклаза, определяется рядом его характеристик. Установлено, что размер кристаллов периклаза наряду с его химическим составом, составом фаз, размещенных между кристаллами, кажущейся плотностью играет важную роль. Как показывает практика, размер кристаллов существенно влияет на износостойкость изделий, изготовленных с применением периклаза, в первую очередь периклазоуглеродистых, широко используемых в сталеплавильном производстве [1–3]. Максимально точная оценка размеров кристаллов в количественном виде необходима не только для выбора периклаза того или иного качества для производства огнеупорных материалов, но и для регулирования технологических факторов производства плавленного периклаза.

Определение химического состава и кажущейся плотности стандартизовано, в то время как определение размера кристаллов осуществляется по различным методикам и не всегда наблюдается сходимость данных, полученных в различных лабораториях [1, 2]. Это связано как с трудностью выбора представительного образца для исследования, так и с расхождениями в применяемых методиках. Известно,

что для продуктов кристаллизации расплавов, в том числе плавленного периклаза, установлен логарифмический нормальный закон распределения диаметров кристаллов\*. Количественная оценка определения размера кристаллов связана с получением и анализом значительного статистического материала, позволяющего установить закон распределения [4].

Существует ряд методов количественной оценки размера кристаллов (зерен) в шлифах на основе случайной выборки. Как и прочие количественные методы, они основаны на представлении бесконечно большого числа пересечений зерен параллельными плоскостями или наложением на изображение калиброванных сеток с установленным размером. Теоретические основы методов подробно изложены в публикации [5]. Однако разработанные в прошлом веке стереометрические методы микроскопического анализа кристаллов требуют длительного времени и достаточно емкие по трудозатратам. Количественные измерения и подсчеты элементов микроструктуры на аншлифе или шлифе ранее производили визуально, наблюдая структуру непосредственно в окулярах микроскопа.

### ЛИНЕЙНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Линейные размеры сначала измеряли в делениях окулярной шкалы, полученные резуль-

\* Под термином «диаметр кристалла (periclase crystal diametr)» понимается средний размер кристалла, среднее между длиной и шириной кристалла, аналогично термину «размер кристалла периклаза (periclase crystal size)».



И. Г. Марясев

E-mail: imaryasev@magnezit.com

таты умножали на цену деления. При анализе необходимо было использовать разные увеличения — от 10- до 500-кратного, так как при количественном анализе недостаточное увеличение приводило к ошибочным результатам оценки параметров двумерной структуры в результате выявления новых мелких кристаллов (зерен) при большом увеличении [4]. Технология наиболее распространенной «ручной» линейной методики определения размеров кристаллов методом случайных хорд включает:

отбор и подготовку пробы для исследования:

- визуальную оценку общей пробы и классификацию кускового периклаза по цвету, структуре, текстуре и форме кристаллитов с определением доли каждого класса периклаза;
- подготовку образца для исследования. Для крупнокускового периклаза распиловку, шлифовку и полировку выбранной плоскости. Кусочки периклаза размером менее 10 мм предварительно заливают эпоксидной смолой, а затем шлифуют и полируют;

методику проведения микроскопического исследования:

- настройку микроскопа на 100-кратное увеличение, используя окуляр;
- установку полированного образца в держатель на столик. Выбор первого участка на образце периклаза и фокусировку изображения;
- перемещение образца до края линии одного кристалла с краю сетки;
- определение размеров кристаллов, пересекающих линию (рис. 1). Если кристалл имеет изометричную окатанную форму, то измеряется один его средний поперечник, если форма кристалла удлиненная, то определяется средний размер — среднее между максимальной длиной и шириной зерна;
- при завершении анализа данного фрагмента столик микроскопа перемещают ниже на линию, параллельную ранее пройденному участку, чтобы измерить следующую часть образца и повторить процесс до конца края образца;
- для определения среднего размера кристаллов необходимо определить размеры не менее 250 кристаллов;

- для расчета окончательного среднего размера кристаллов используют формулу  $S_{cp} = s/n$ , где  $S_{cp}$  — средний размер кристалла, мкм;  $s$  — сумма размеров кристаллов, мкм;  $n$  — количество рассматриваемых кристаллов.

Методику с использованием решетки (ASTM Norm E 112-96/2004) и ряд других методик можно рассматривать как более или ме-



**Рис. 1.** Участок плавного периклаза. Оценка размеров отдельных кристаллов, попавших в поле объектива микроскопа, методом пересекающих линий (хорд).  $\times 25$ . Свет отраженный. Выбранные для измерений линии сечения 1 и 2

нее усовершенствованные варианты линейного метода.

### ЦИФРОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Современные методы микроскопического исследования позволяют получать более достоверные и точные результаты в более короткие сроки. В Группе «Магнезит» оснащение универсального оптического микроскопа «Axiorplan» системой цифрового анализа позволило модифицировать и дополнить методики определения микроскопических параметров огнеупорных и сырьевых материалов. Сущность предлагаемого метода заключается в построении цифрового изображения большой площади аншлифа (1200–1500 мм<sup>2</sup>) при любом необходимом увеличении, захватывающем всю его плоскость. После завершения формирования изображения оценка геометрических параметров двумерной структуры проводится в специализированном программном обеспечении, в нашем случае в программе Image-Pro Premier фирмы «Media Cybernetics».

При исследовании плавного периклаза, имея четкое представление о форме кристаллов в характерных аншлифах, определяют размеры и площадь всех кристаллов, попавших в изображение (рис. 2). Типичное количество измеряемых кристаллов для плавного периклаза — от 600 до 1200 определений в зависимости от размеров кристаллов. По завершении измерений проводят статистическую обработку данных с определением максимального, минимального и среднего размера кристаллов, а также строят графики распределения размеров с определением параметров  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  (индексы означают размер кристаллов, соответствующий 10, 50 и 90 % доли кристаллов мельче данного диаметра).

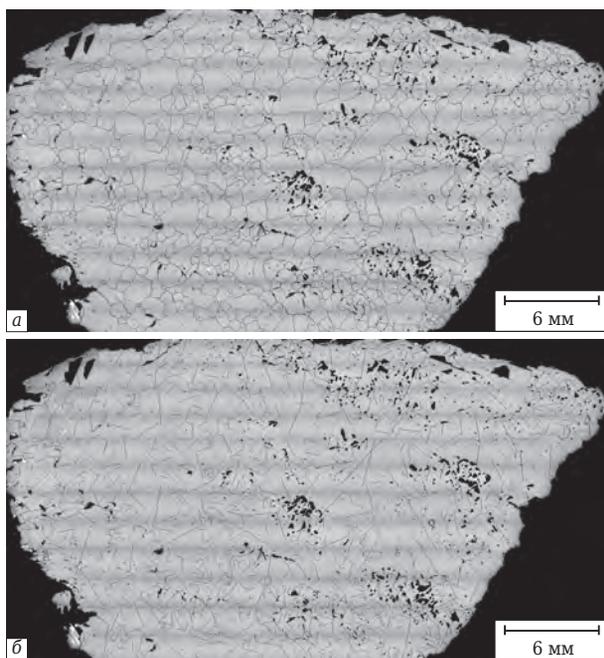


Рис. 2. Примеры оценки площади (а) и среднего размера кристаллов периклаза (б) по всей поверхности аншлифа.  $\times 4$ . Свет отраженный

В качестве примера в табл. 1 приведены данные по характеру распределения размеров кристаллов плавленного периклаза производства Группы «Магнезит», измеренных по двум методам — старому и новому (рис. 3). Из табл. 1 видно, что метод микроскопического анализа с помощью хорд (старый метод) дает завышенные значения размеров кристаллов (особенно по показателю  $D_{90}$ ), отличающиеся от реального размера всех кристаллов. Положительные моменты при внедрении нового метода заключаются в:

- наглядности полученных результатов;
- возможности проверки и перепроверки;
- организации электронной базы данных и накоплении статистики;
- возможности на одном и том же изображении, помимо определения размеров кристаллов, в любой момент провести замеры любых основных геометрических параметров плоскостной структуры, например таких, как поверхность отдельной частицы и суммарная поверхность контактов, диаметр сферической частицы, двугранный угол между гранями, число микрочастиц в единице объема, число контактов и др.;
- измерении размеров кристаллов непосредственно на одном изображении. Это позволяет получить точные данные по размерам очень крупных кристаллов, не попадающих целиком в поле объектива микроскопа, для измерения которых ранее требовалось передвигать

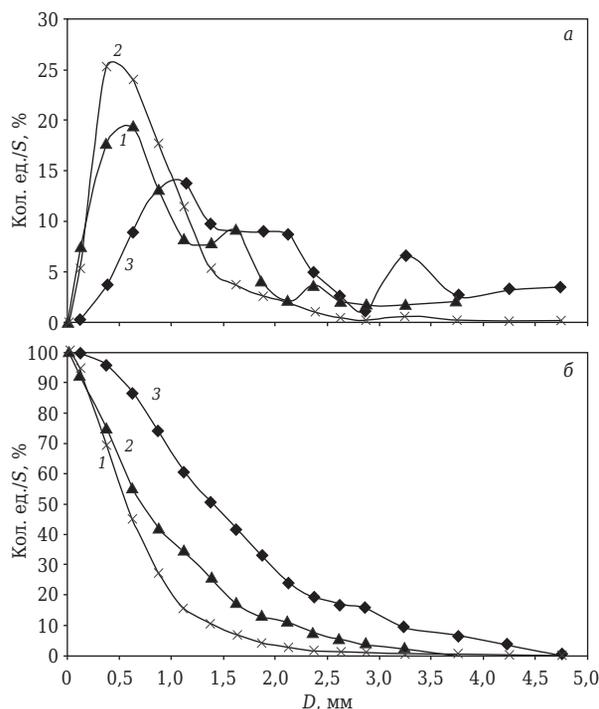


Рис. 3. Графики распределения размеров кристаллов в плавленном периклазе: а — дифференциальная кривая распределения размеров кристаллов; б — интегральная кривая распределения размеров кристаллов; 1 — старый метод хорд; 2 — новый метод общего анализа, распределение по количеству кристаллов; 3 — новый метод общего анализа, распределение по площади кристаллов

столлик микроскопа несколько раз. Также появилась возможность получения точных данных по элементам с резко различающимися линейными размерами, в то время как для измерения мелких кристаллов приходилось менять увеличение микроскопа;

- возрастании достоверности и объективности получаемых результатов; предполагается хорошая воспроизводимость данных и снижается влияние человеческого фактора. Это достигается за счет увеличения количества выборки данных, а также сохранения в реальном времени всех результатов измерения, возможности в любой момент оценить полученные данные и при необходимости внести коррективу в определяемые параметры структуры.

Все марки плавленного периклаза — стандартной продукции производства Группы «Магнезит» были исследованы с помощью нового метода определения размера кристаллов, а также изучены минеральный и химический составы. Полученные результаты для ряда марок приведены в табл. 2. Разработаны технологические приемы, позволяющие, изменяя параметры режима плавки для плавленного периклаза одного химического состава, изменять

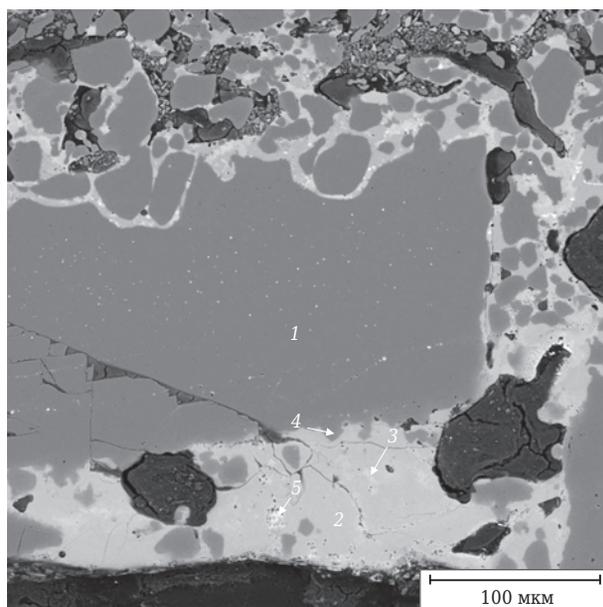
Таблица 1. Пример значений параметров, характеризующих размер кристаллов плавленного периклаза

Параметр	Показатели, полученные	
	новым методом	старым методом
Площадь поверхности исследуемого аншлифа, мм <sup>2</sup>	651	–
Количество кристаллов на поверхности аншлифа	767	250
Размер кристаллов плавленного периклаза (min–max), мкм	50–5090	50–3910
Средний размер кристаллов, рассчитанный по количеству кристаллов, мкм	824	1115
Средневзвешенный размер кристаллов, рассчитанный по занимаемой площади, мкм <sup>*1</sup>	1792	–
Размер кристаллов, мкм <sup>*2</sup> :		
D <sub>10</sub>	180	180
D <sub>50</sub>	575	720
D <sub>90</sub>	910	2170
Размер кристаллов, мкм <sup>*3</sup> :		
DS <sub>10</sub>	560	–
DS <sub>50</sub>	1400	–
DS <sub>90</sub>	3270	–

\*1  $D_{cp} = \sum(S_i \cdot D_i) / \sum S_i$ , где  $S_i$  — площадь кристалла;  $D_i$  — средний диаметр кристалла.  
 \*2  $D_{10}$  — 10 % кристаллов меньше данного размера;  $D_{50}$  — 50 % кристаллов данного размера;  $D_{90}$  — 90 % кристаллов меньше данного размера.  
 \*3  $DS_{10}$  — 10 % площади аншлифа составляют кристаллы меньше данного размера;  $DS_{50}$  — 50 % площади аншлифа составляют данный размер кристаллов;  $DS_{90}$  — 90 % площади аншлифа составляют кристаллы меньше данного размера.

Таблица 2. Параметры различных сортов плавленного периклаза производства Группы «Магнезит»

Параметр	Импортный 98CS	DTMF 97CS	DTMF 98CS	DTMF 98	DTMF 98,5CS
Средний размер кристаллов, рассчитанный по количеству кристаллов, мкм	768	869	1077	901	801
Средневзвешенный размер кристаллов, рассчитанный по занимаемой площади, мкм	3288	3458	2779	2137	2168
Размер кристаллов плавленного периклаза (min–max), мкм:	48–8200	80–10200	70–7150	110–7360	60–5280
D <sub>10</sub>	160	180	200	240	170
D <sub>50</sub>	550	560	900	700	550
D <sub>90</sub>	1450	1300	1750	1340	1120
DS <sub>10</sub>	910	620	900	640	540
DS <sub>50</sub>	2340	2650	1910	2240	2520
DS <sub>90</sub>	5620	6100	5150	5140	5320
Минеральный состав, % (объемные доли):					
периклаз	97–98	97–98	97–98	97–98	>98
монтichelлит	–	–	–	<1	–
мервинит	–	≤1	<1	1–2	≤1
белит	2–3	1–2	1–2	–	1–2
Химический состав, % (массовые доли):					
MgO	98,26	97,44	98,09	98,17	98,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,11	0,17	0,15	0,13
SiO <sub>2</sub>	0,42	0,60	0,44	0,54	0,34
CaO	0,89	1,45	1,07	0,89	0,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,41	0,24	0,27	0,12
Σ	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,12	2,60	2,43	1,65	2,12
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,52	3,48	3,52	3,51	3,52



Вымывание зерен плавленного периклаза из огнеупора с образованием новых фаз — силикатов, алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) и сложных шпинелидов

1 — периклаз		2 — монтицеллит		3 — мервинит	
оксид	вес. %	оксид	вес. %	оксид	вес. %
MgO	98,58	MgO	23,98	MgO	13,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	SiO <sub>2</sub>	39,15	SiO <sub>2</sub>	39,45
SiO <sub>2</sub>	0,07	CaO	32,86	CaO	44,68
CaO	0,21	MnO	3,52	MnO	1,37
MnO	0,51	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	Σ	100,00	Σ	100,00
Σ	100,00				

4 — АМШ		5 — шпинелид	
оксид	вес. %	оксид	вес. %
MgO	24,13	MgO	26,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,84	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,74
SiO <sub>2</sub>	0,33	SiO <sub>2</sub>	1,71
CaO	0,22	CaO	1,60
TiO <sub>2</sub>	0,73	TiO <sub>2</sub>	0,64
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,37	MnO	44,12
MnO	3,27	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11	Σ	100,00
Σ	100,00		

**Рис. 4.** Микроструктура рабочей зоны образца периклазоуглеродистого изделия после службы. РЭМ. Детектор BSE. ×293

в известных пределах средний размер кристаллов и, соответственно, удельную поверхность всей совокупности кристаллов.

Исходя из того, что имеет место коррозия поверхности кристаллов периклаза, вероятно, целесообразно сопоставлять удельную поверхность совокупности всех кристаллов, а не средний размер кристаллов.

### Оценка влияния соотношения CaO/SiO<sub>2</sub>

Для оценки влияния качества плавленного периклаза с различным соотношением CaO/SiO<sub>2</sub>

проведена апробация плавленного периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS в качестве основного компонента при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки шлакового пояса 130-т сталеразливочных ковшей электросталеплавильного производства. Ковши эксплуатируются в цехе со 100%-ной обработкой металла в агрегатах ковш-печь, 60–70% выплавляемого металла подвергается обработке в агрегате VOD, металл разливается на МНЛЗ. Основность шлака в сталеразливочном ковше (CaO + MgO/SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > 2,0. Состав изделий: основа — плавленный периклаз фракции мельче 6 мм, 8% графита, антиоксидант — металлический Al, Carbores P и фенолоформальдегидное связующее. Физико-химические показатели изделий как после термообработки, так и после коксования идентичны. Изделия в шлаковом поясе испытаны на одном и том же предприятии со случайной выборкой чередования шлаковых поясов во избежание влияния технологических металлургических факторов. Использовали крупнокристаллический периклаз с содержанием MgO более 97,6%. В качестве межзеренной фазы в периклазе марки DTMF 98 присутствовали монтицеллит ( $t_{пл} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и мервинит ( $t_{пл} = 1575\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в периклазе марки DTMF 98CS — мервинит ( $t_{пл} = 1575\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и белит ( $t_{пл} = 2130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в фиксированных количествах (см. табл. 2).

Процесс износа периклазоуглеродистой футеровки металлургических агрегатов протекает по известной схеме:

- окисление углеродистого компонента огнеупора с укрупнением пор, появление сообщающихся крупных разветвленных пор. Свою долю приносят и окислительно-восстановительные процессы, протекающие в огнеупоре, а также процессы, способствующие удалению газообразных продуктов из реакционной зоны огнеупора (из пор огнеупора) в период внепечной обработки металла в ковше;

- шлак по сформировавшимся порам-каналам, где нет углерода, поступает на контакт с зернами периклаза как с крупнозернистым наполнителем, так и с мелкозернистым;

- зерно периклаза подвергается коррозии по контактной поверхности с образованием вторичных силикатов, шпинелидов и др. Одновременно идет вымывание зерен из структуры. Это подтверждается присутствием в шлаке на контакте с рабочей поверхностью периклазоуглеродистого огнеупора зерен периклаза (рис. 4).

Можно предположить, что конечная фаза износа огнеупора носит механический характер и скорость вымывания зерен периклаза

из окислившегося огнеупора преобладает над процессом взаимодействия шлака с компонентами в межкристаллитном пространстве. Эта версия была проверена. Можно предположить также, что мервинит и монтичеллит, высвободившиеся при измельчении периклаза марки DTMF 98 с  $\text{CaO/SiO}_2 < 2$  (во фракции  $< 1$  мм), наряду с золой графита с температурой плавления ниже температуры нагрева огнеупора в рабочей зоне, контактирующей с жидким металлом и шлаком, находятся в порах в жидкофазном состоянии и могут дополнительно препятствовать окислению углерода.

Стойкость футеровки шлаковых поясов с применением периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS оказалась идентичной; при этом остаточная толщина стен составляла 60–80 мм. При использовании плавленного периклаза с плотностью, близкой к  $3,50 \text{ г/см}^3$ , и содержанием легкоплавких монтичеллита и мервинита

в сумме до 2,5 % не обнаружено существенно-го влияния их количества на процесс взаимодействия металлургического шлака основного состава в сталеразливочном ковше с периклазоуглеродистым огнеупором в сравнении с наличием в межкристаллитном пространстве более тугоплавкого белита. В нашем случае различие в среднем размере кристаллов, в удельной поверхности всех кристаллов для плавленного периклаза марок DTMF 98 и DTMF 98CS не сказалось на стойкости огнеупора с их использованием в службе.

В настоящее время при производстве периклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей и дуговых сталеплавильных печей на комбинате «Магнезит» используется крупнокристаллический периклаз собственного производства. При этом соотношение  $\text{CaO/SiO}_2$  в плавленном периклазе фиксируется, но не имеет решающего значения.

### Библиографический список

1. **Riepl, K.** Large Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview / K. Riepl, H. Barthel // UNITECR, 1991. — P. 97–101.
2. **Mosser, J.** Method of Determining the Periclase Crystal Size of Sintered Magnesia / J. Mosser, K. Riepl // Cf/Ber. DKG. — 1988. — P. 212–216.
3. **Steinwender, W.** Periclas Cristal Size — Importance, Determination, Propagation / W. Steinwender, J. Bugajski // UNITECR, 1991. — P. 91–97.

4. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицын, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 578 с.
5. **Салтыков, С. А.** Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1976. — 270 с. ■

Получено 11.08.14

© Л. М. Аксельрод, И. Г. Марясев, А. А. Платонов, Д. Р. Мельникова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

### IFEX 2015 – 11-я Международная выставка оборудования и технологий для литейной промышленности

27 февраля – 1 марта 2015 г.

г. Нойда, Индия

#### Тематические разделы:

- Сырье
- Литейные заводы полного цикла
- Плавильные печи и аксессуары
- Литейные изделия
- Литейное оборудование
- Формы и изготовление литейных стержней
- Термообработка и сушка
- Измерение, тестирование, контроль процесса и инструменты
- Транспортировка материалов
- Контроль защиты окружающей среды
- Дополнительное оборудование и др.

[www.profiexpo.ru/ifex-india/27-02-2015.html](http://www.profiexpo.ru/ifex-india/27-02-2015.html)

Д. т. н. С. Н. Григорьев<sup>1</sup>, д. т. н. В. В. Кузин<sup>1</sup> (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров<sup>1</sup>,  
д. фил. Тибор Салаи<sup>2</sup>, к. д. фил. Балаж Фаркаш<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Будапештский университет технических и экономических наук, г. Будапешт, Венгрия

УДК 666.3: 621.9.048.4

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ОТВЕРСТИЙ МАЛОГО ДИАМЕТРА В ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКЕ. Часть 3\*

Изучено влияние технологических режимов электроэрозионной обработки на состояние и дефектность поверхностей «глухих» отверстий малого диаметра в деталях из оксидно-карбидной керамики. Определена физическая картина формирования этих поверхностей и проанализирована их морфология поврежденного слоя с описанием поверхностных дефектов. Установлено, что интенсификация технологических режимов электроэрозионного сверления отверстий в керамике приводит к увеличению ширины области повреждений.

**Ключевые слова:** керамика, электроэрозионная обработка, область повреждений, морфология, дефект.

### ВВЕДЕНИЕ

Состояние поверхностного слоя керамики после обработки значительно влияет на эксплуатационные характеристики деталей [1, 2]. Для обеспечения высокой надежности деталей их обработанные поверхности должны иметь низкий уровень дефектности, который можно обеспечить за счет рационального построения технологического процесса [3, 4]. При этом выбор финишной операции при изготовлении керамических деталей должен обеспечить удаление дефектного слоя, сформированного на предыдущей операции. Однако отсутствие в литературе данных о влиянии электроэрозионной обработки на состояние и дефектность поверхностей отверстий в деталях из высокоплотной керамики не позволяет сформулировать требования к проектируемому технологическому процессу. Этот недостаток обусловил проведение обширных экспериментальных исследований. Их цель — исследовать влияние технологических режимов электроэрозионного сверления на состояние и дефектность поверхностей «глухих» отверстий малого диаметра в деталях из оксидно-карбидной керамики.

\* Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2014 г., часть 2 — в № 9 за 2014 г.

✉  
В. В. Кузин  
E-mail: kyzena@post.ru

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели провели комплексные исследования, методика которых подробно описана в статьях [5, 6]. Технологические режимы электроэрозионной обработки изменяли в следующих диапазонах: частота импульсов  $f = 60 \div 140$  кГц, длительность импульсов  $t_{и} = 2 \div 8$  мкс, напряжение пробоя  $U_g = 40 \div 100$  В, коэффициент усиления напряжения  $k_u = 10 \div 100$ , сила пикового тока  $I = 20 \div 50$  А и рабочее напряжение  $U = 90 \div 160$  В. В каждой серии экспериментов изменяли значения одного параметра, а другие оставляли неизменными. Частота вращения инструмента-электрода во всех экспериментах была постоянной и составляла 600 об/мин; продольное перемещение (подача)  $S$  электрода инструмента обеспечивалось станком в автоматическом режиме. Исследования выполняли с использованием электронно-сканирующего микроскопа TESCAN VEGA 3LMH с вольфрамовым катодом и термоэмиссией.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под воздействием сложных и скоротечных физико-химических процессов при электроэрозионном сверлении «глухих» отверстий малого диаметра формируются новые поверхности, морфология и дефектность которых существенно отличаются друг от друга. Более того, внешний вид этих поверхностей не связан со структурой керамики и не похож на предварительно обработанную торцевую поверхность керамики.

ческих заготовок. К этим поверхностям отнесены: 1 — боковая (внутренняя) поверхность отверстия от точки *c* до точки *d* (рис. 1, *a*); 2 — переходная область от точки *b* до точки *c* и 3 — область повреждений (от точки *a* до точки *b* (рис. 1, *б*).

Общими признаками морфологии этих поверхностей являются присутствие тонкой пленки расплавленной керамики и большое число перекрывающихся лунок и выступов, имеющих практически сферическую форму. При этом каждая из этих поверхностей имеет собственные отличительные признаки, определяемые коэффициентом взаимного перекрытия лунок и степенью дефектности. Последовательно проанализируем отличительные признаки каждой из этих поверхностей.

Боковая (внутренняя) поверхность отверстия имеет весьма развитый рельеф, сформированный многочисленными выступами и лунками, имеющими размер до 10 мкм (см. рис. 1, *a*). В поверхностном слое керамики имеются многочисленные дефекты в виде микротрещин и пор размерами от 2 до 10 мкм. Глубина измененного слоя составляет 5–20 мкм и зависит от режима прошивки отверстия.

Переходная область, имеющая условно радиусную форму, образуется на пересечении торцевой поверхности заготовки с цилиндрической поверхностью отверстия и распространяется на глубину 0,045–0,055 мм от торцевой поверхности заготовки (рис. 2, *a*). Особенностью морфологии этой поверхности являются многочисленные раковины, расположенные по периметру отверстия и соединенные в кольцевые полости шириной до 30 мкм. Эти дефекты имеют сглаженный рельеф и глубоко проникают в поверхность керамики от торцевой поверхности заготовки в направлении боковой (внутренней) поверхности отверстия (рис. 2, *б*). В непосредственной близости от этих дефектов выявлены многочисленные микротрещины, образовавшиеся в пленке расплавленной керамики.

Морфология поверхности области повреждений на торцевой (исходной) поверхности керамических заготовок сильно отличается от

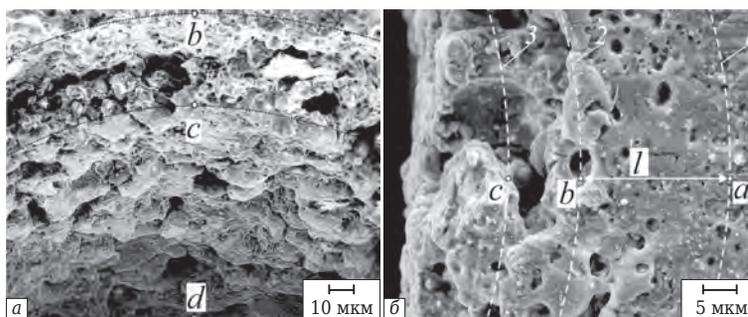


Рис. 1. Общий вид поверхностей отверстия в керамической заготовке после электроэрозионного сверления

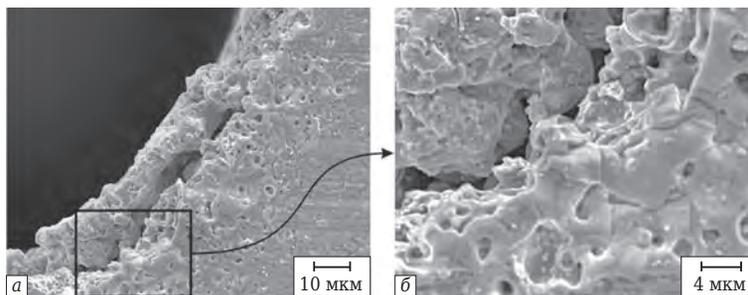


Рис. 2. Морфология поверхности переходной области «глухого» отверстия в керамической заготовке после электроэрозионного сверления

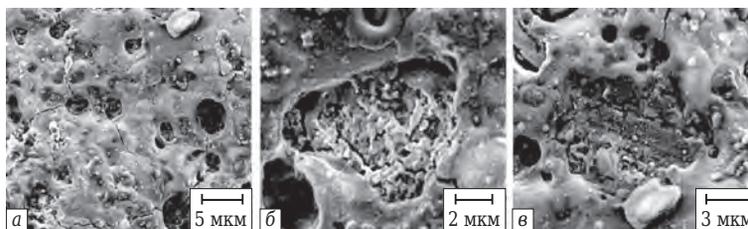
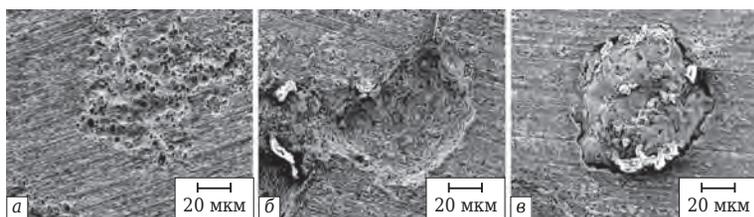


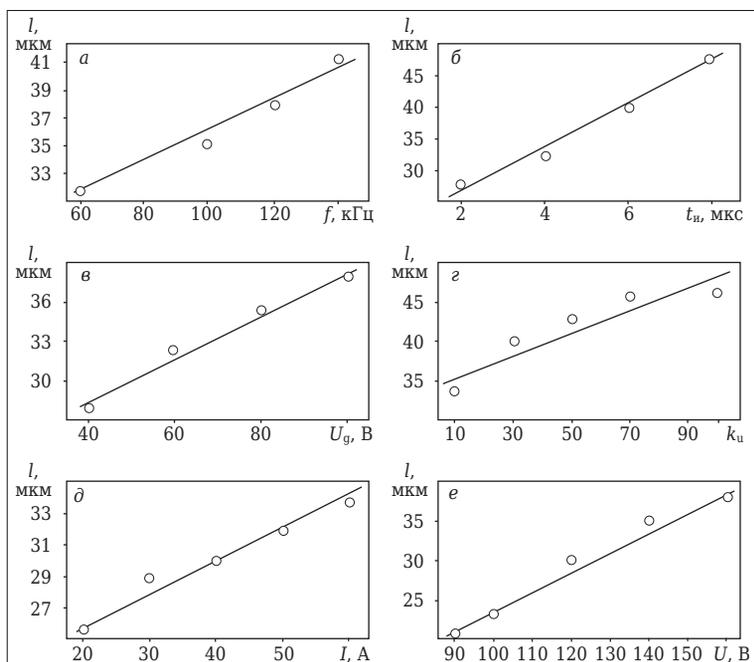
Рис. 3. Морфология поверхности области повреждений «глухого» отверстия в керамической заготовке после электроэрозионного сверления

исходной поверхности керамической заготовки (рис. 3). В общем случае состояние поверхности этой области характеризуется присутствием тонкой пленки неравномерной толщины, образование которой связано с плавлением керамики при электрическом разряде и последующим охлаждением. В непосредственной близости от отверстия торцевая поверхность керамической заготовки полностью покрыта этой тонкой пленкой. На внешней границе области повреждений пленка образуется только на отдельных и не связанных между собой участках поверхности.

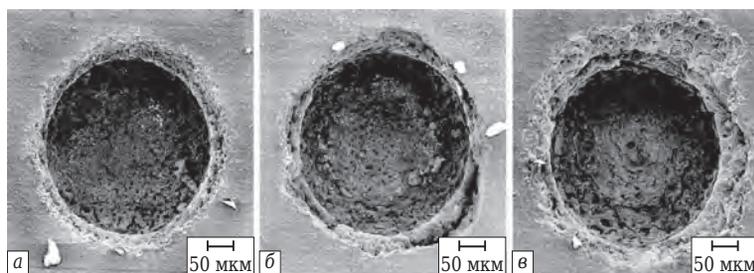
В результате детального исследования поверхности области повреждений установлено, что в тонкой пленке имеются многочисленные дефекты в виде трещин, лунок и кратеров разных размеров (см. рис. 3, *a*). Образовавшиеся трещины пронизывают этот тонкий слой, кон-



**Рис. 4.** Разновидности локальных очагов эрозии на поверхности керамики



**Рис. 5.** Влияние технологических режимов на ширину  $l$  области повреждений: *a* —  $t_{и} = 5$  мкс,  $I = 65$  А,  $U = 120$  В,  $E = 0,105$  Дж,  $U_g = 80$  В,  $k_u = 70$ ; *б* —  $f = 120$  кГц,  $I = 65$  А,  $U = 120$  В,  $E = 0,105$  Дж,  $U_g = 80$  В,  $k_u = 70$ ; *в* —  $f = 120$  кГц,  $t_{и} = 5$  мкс,  $I = 65$  А,  $U = 120$  В,  $E = 0,105$  Дж,  $k_u = 70$ ; *г* —  $f = 120$  кГц,  $t_{и} = 5$  мкс,  $I = 65$  А,  $U = 120$  В,  $E = 0,105$  Дж,  $U_g = 80$  В; *д* —  $f = 120$  кГц,  $t_{и} = 5$  мкс,  $U = 120$  В,  $E = 0,105$  Дж,  $U_g = 80$  В,  $k_u = 70$ ; *е* —  $f = 120$  кГц,  $t_{и} = 5$  мкс,  $I = 65$  А,  $E = 0,105$  Дж,  $U_g = 80$  В,  $k_u = 70$



**Рис. 6.** Классификация «глухих» отверстий малого диаметра, полученных электроэрозионным сверлением керамической заготовки

центрируется вокруг лунок и кратеров, стохастично развиваются в разных направлениях. В одних случаях трещины растут от лунки к лунке, создавая замкнутую трещиноватую структуру. В других случаях траектория роста трещины проходит мимо нескольких лунок

(кратеров) и замыкается на лунке, которая значительно удалена от лунки, из которой трещина начала развитие. Природу появления этих трещин можно объяснить термическими напряжениями в тонком слое керамики, которые образуются при быстром нагреве ее поверхности и последующем резком охлаждении в среде рабочей жидкости [7–9].

Лунки, образовавшиеся на этой поверхности, имеют округлую форму размерами от 2 до 6 мкм. На дне кратеров, размеры которых превышают 20 мкм, хорошо просматриваются исходная структура керамики и отдельные микротрещины (см. рис. 3, б). На некоторых участках этой структуры зерна керамики имеют оплавленные кромки. Края кратеров имеют сглаженные формы. В пленке имеются изолированные участки исходной поверхности керамической заготовки с рисками от алмазных зерен, образованными на операции шлифования (см. рис. 3, в). По мере удаления от отверстия число этих участков и их размеры увеличиваются, и в непосредственной близости от внешней границы этой области картина резко меняется — на исходной поверхности керамики наблюдаются отдельные участки, покрытые тонкой пленкой. Внешняя граница области повреждений на торцевой (исходной) поверхности керамических заготовок имеет весьма нестабильный характер. Одна из причин этой нестабильности — образование локальных очагов эрозии. Наиболее характерные виды этих очагов показаны на рис. 4.

Наиболее часто фиксируются очаги поверхностного оплавления керамики с многочисленными порами, имеющие неправильную форму и нестабильные размеры (см. рис. 4, а). Эти очаги отделены от области повреждений поверхно-

стью, которая не подвержена каким-либо изменениям. Также часто образуются лунки эрозии значительных размеров и глубины, которые соединены с областью повреждений «перешейком» (см. рис. 4, б). В отдельных случаях формируются очаги эрозии, внешний вид которых

напоминает каплю расплавленной керамики, вплавленную в исходную поверхность заготовки (см. рис. 4, в). Эта капля имеет четкую границу в виде глубокой полости по ее периметру. Образование этих дефектов на поверхности керамики можно связать с ее неоднородной структурой, которую формируют соединения с разными токопроводимостью, теплопроводностью и температурой плавления.

Установлено, что технологические режимы электроэрозионной обработки влияют на морфологию всех этих поверхностей, однако в наибольшей степени это влияние относится к области повреждений. Результаты исследования влияния технологических режимов на ширину  $l$  (среднее расстояние между окружностями 1 и 2, описывающими внешние границы поврежденной и переходной областей соответственно по результатам замеров в четырех плоскостях; см. рис. 1, б) области повреждений, образовавшейся при сверлении «глухих» отверстий в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71, показаны на рис. 5. Видно, что с увеличением значений всех технологических режимов ширина поврежденной зоны увеличивается, однако степень влияния каждого параметра заметно различается. Последовательно проанализируем эти зависимости.

С увеличением частоты импульсов  $f$  в диапазоне  $f = 60 \div 140$  кГц значение  $l$  повышается с 31,7 до 41,2 мкм (см. рис. 5, а). В большей степени на значение  $l$  влияет длительность импульсов  $t_{и}$ , увеличение которой с 2 до 8 мкс приводит к повышению  $l$  с 27,5 до 47,5 мкм (см. рис. 5, б). При росте напряжения пробоя  $U_g$  в диапазоне от 40 до 100 В значение  $l$  возрастает с 27 до 39 мкм (см. рис. 5, в). Увеличение значения  $l$  с 34 до 46 мкм зафиксировано при росте коэффициента усиления напряжения  $k_u$  с 10 до 100 (см. рис. 5, г). С увеличением силы пикового тока  $I$  от 20 до 60 А значение  $l$  повышается с 25,6 до 33,8 мкм (см. рис. 5, д). Наибольшее влияние на значение  $l$  оказывает рабочее напряжение  $U$ : при  $U = 90$  В зафиксировано минимальное значение  $l = 20,7$  мкм, а при  $U = 160$  В  $l = 38$  мкм (см. рис. 5, е). Все полученные зависимости с высокой точностью описываются линейной функцией.

На основании анализа морфологии и дефектности поверхностей, образовавшихся при электроэрозионном сверлении отверстий в керамике, классифицировали три типа отверстий, различающихся следующими признаками. В качестве первого признака использовали уровень дефектности керамики в переходной области, а в качестве второго — стабильность формы внешней границы области поврежде-

ний. Первый тип отверстия отличается стабильным контуром внешней границы области повреждений и присутствием прерывистых полостей неглубокого проникновения в переходной области (рис. 6, а). Второй тип отверстия определяется нестабильным контуром внешней границы области повреждений и присутствием практически непрерывной цепи полостей значительных размеров, глубоко проникающих в керамику (рис. 6, б). Третий тип отверстий определяется крайне нестабильным контуром внешней границы области повреждений, а также присутствием непрерывной цепи полостей и локальных разрушений в переходной области (рис. 6, в).

Столь сложное состояние обработанных поверхностей, образовавшихся в результате электроэрозионного сверления отверстий в керамической заготовке, и существенное влияние технологических режимов на их морфологию и дефектность можно объяснить следующими фактами. Во-первых, стохастичность процесса электроэрозионной обработки, который реализуется по механизму локального удаления материала с поверхности керамической заготовки, приводит к образованию большого числа эрозионных лунок разных формы и размера, не имеющих определенной ориентации [10].

Во-вторых, скоротечность этого процесса, связанная с возникновением электрического разряда между ближайшими точками электрода-инструмента и заготовки, определяет действие мощных тепловых импульсов на хаотично расположенные микроучастки заготовки [11]. С учетом низкой теплопроводности керамики вся теплота концентрируется в поверхностных микрообъемах керамики. В результате этого происходит не только локальное расплавление керамики с образованием эрозионной лунки и выбросом материала в межэлектродный промежуток, Большой объем расплавленного материала выводится из зоны обработки рабочей жидкостью, а его незначительная часть покрывает поверхность керамики тонкой пленкой. Под действием термических напряжений в поверхностном слое керамики и тонкой пленке образуются многочисленные трещины.

В-третьих, избирательность этого процесса, связанная с неоднородностью структуры оксидно-карбидной керамики, которая сформирована соединениями с разными электрохимическими свойствами и зёрнами разных формы и размеров, определяет разные скорости образования эрозионных лунок и пор на поверхности керамики. В-четвертых, на возникновение электрических разрядов, особенно в первоначальный момент обработки, существенно вли-

яет микрогеометрия исходной поверхности, обладающая определенным рельефом и набором дефектов после выполнения операции алмазного шлифования [3, 4]. При интенсивном локальном нагреве поверхностного слоя керамики эти дефекты инициируют неконтролируемое разрушение ее поверхностных микрообъемов.

В совокупности эти факты позволяют отметить, что исключить образование измененного слоя на поверхностях керамической заготовки после электроэрозионной обработки отверстий даже при использовании «мягких» технологических режимов не удастся. Необходимо проектировать технологический процесс изготовления керамических деталей с отверстиями малого диаметра с учетом выполнения финишных операций для удаления измененного слоя после электроэрозионного сверления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при электроэрозионном сверлении «глухих» отверстий образуются новые поверхности со структурой, отличной от структуры керамики, и с высокой степенью дефектности. Показано, что наиболее заметное влияние на ширину области повреждений, образованной на торцевой поверхности керамической заготовки, оказывают длительность импульсов и рабочее напряжение, при увеличении которых ширина поврежденной зоны увеличивается в 1,7 и 1,8 раза соответственно. Меньше на ширину области повреждений влияют частота импульсов, напряжение пробоя,

## Библиографический список

1. Григорьев, С. Н. Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.

*Grigoriev, S. N.* Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

2. Кузин, В. В. Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.

*Kuzin, V. V.* Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.

3. Кузин, В. В. Технология механической обработки деталей из высокоогнеупорной керамики на ос-

коэффициент усиления напряжения и сила пикового тока. Интенсификация этих параметров приводит к увеличению ширины области повреждений в 1,2–1,4 раза. Данную технологию можно применять для предварительного формообразования отверстий малого диаметра в керамических заготовках с последующим применением финишной операции для исправления формы и удаления измененного поверхностного слоя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К СЕРИИ СТАТЕЙ

В результате выполненных исследований выявлены связи в технологической системе электроэрозионного сверления «глухих» отверстий малого диаметра в деталях из оксидно-карбидной керамики и определена физическая картина формирования их качества. Показано, что этот вид обработки не в полной мере обеспечивает требования к точностным и качественным параметрам обработанных отверстий. Установленные закономерности влияния технологических режимов электроэрозионного сверления на качественные показатели «глухих» отверстий малого диаметра в керамических деталях позволяют обоснованно подойти к их оптимизации и выбору финишной операции обработки.

\* \* \*

*Статья подготовлена при поддержке Минобрнауки России при выполнении научно-исследовательской работы в рамках государственного задания.*

нове нитрида кремния / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2006. — № 8. — С. 19–24.

*Kuzin, V. V.* Technology for machining high-refractory ceramic parts based on silicon nitride / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 4. — P. 204–208.

4. *Kuzin, V. V.* A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. V. Kuzin // Key Engineering Materials. — 2012. — Vol. 496. — Precision Machining. — P. 127–131.

5. Григорьев, С. Н. Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 1 / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Т. Залай, Ф. Балаж // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 52–56.

6. Григорьев, С. Н. Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 2 / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Т. Залай, Ф. Балаж // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 49–52.

7. **Григорьев, С. Н.** Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, Д. Буртон [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.

**Grigor'ev, S. N.** Influence of Thermal Loads on the Stress-Strain State of Aluminum-Oxide Ceramic Cutting Plates / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, M. N. Morgan, A. D. Batako // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477.

8. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

**Kuzin, V. V.** Stress Inhomogeneity in a Ceramic Surface Layer under Action of an External Load. Part 2. Effect of Thermal Loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 497–501.

9. **Кузин, В. В.** Тепловые и деформационные процессы в поверхностном слое детали из оксидно-кар-

бидной керамики, контактирующей с деталью из никелевого сплава, при нагреве / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 53–59.

**Kuzin, V. V.** Thermal and Deformation Processes Occurring Within a Component Surface Layer Made from Oxide-Carbide Ceramic in Contact with a Nickel Alloy Component During Heating Loads / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 157–163.

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

11. **Елисеев, Ю. С.** Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей / Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов, А. А. Митрофанов, Б. П. Саушкин. — М.: Дрофа, 2002. — 656 с. ■

Получено 18.09.14

© С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Тибор Салаи, Балаж Фаркаш, 2014 г.

Представительство Promat GmbH

Департамент «Высокотемпературная изоляция»  
Россия, 115477, Москва, ул. Кантемировская, 58  
телефон: + 7 495 411 6007, факс: + 7 495 231 7977  
Интернет: www.promat.ru, E-mail: hpi@promat.ru

**Promat**  
High Performance Insulation

## УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ



### Достоинства применения в сталковшах:

- Обладает теплопроводностью в 5 раз меньше любых известных теплоизоляционных материалов;
- Не выгорает и не даёт усадку на всём интервале применения;
- Постоянство теплофизических свойств на всём интервале работы сталковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будет одинаковой;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём сталковша;
- Значительно снижает температуру оболочки сталковша;
- Снижает температуру поступающего расплава;
- Увеличивает стойкость рабочего и арматурного слоя;
- Снижает скорость остывания стали;
- Уменьшение времени на ремонты;
- Является защитным барьером в случае прохода металла.

### Выпускаемая продукция:

- Микропористая теплоизоляция;
- Керамоволокнистые и поликристаллические плиты, картон, маты, модули и бумага;
- Плиты из силиката кальция;
- Огнеупорный легковесный кирпич;
- Огнеупорный клей для склеивания любых поверхностей;
- Высокотемпературные крепежные системы;
- Жаропрочные бетоны, ткани, ленты, шнуры;
- Фасонные изделия по чертежам заказчика;
- Отвердители и различного рода покрытия;
- Теплоизоляционные материалы для алюминиевой и стекольной промышленности;
- Подготовка проектов теплоизоляции агрегатов;
- Бесплатная доставка каталогов и образцов.

Приглашаем Вас оценить все достоинства эффективного применения продукции PROMAT:

Виртуальный калькулятор расчёта температуры на холодной стенке  
<http://www.microthermgroup.com/high/EXEN/site/calculator.aspx>

**Ищем партнеров для развития дистрибьюторской сети в регионах.**



Дзя Лю, Хуебин Чжан (✉), Хайцзюнь У,  
Цзисян Ху, Цзэлинь Вань, И Фэн

Хефэйский технологический университет, Отделение материаловедения и инжиниринга,  
г. Хефэй, провинция Аньхой, Китайская Народная Республика

УДК 666.762.852-127.046.4(31)

## ОЦЕНКА КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ ПОРИСТОЙ SiC-КЕРАМИКИ

Исследована пористая SiC-керамика, изготовленная выжиганием порообразователя в ходе спекания. Исследования проводили с применением поэтапной изотермической дилатометрии (SID), рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM), а также анализа механических свойств. Проанализированы данные SID, полученные с помощью метода Макипиртти – Менга (Makipirtti – Meng). Эти данные хорошо совпадают с данными по усадке, полученными с помощью скоростного уравнения, предлагаемого этим методом. Обнаружено, что спекание происходит по двум основным механизмам, энергия активации которых составляет соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль. Это совпадает с данными по образованию и спеканию продуктов окисления. Температура спекания сильно влияет на такие свойства спеченных образцов, как открытая пористость и предел прочности при изгибе. Результаты подтверждены данными микроструктурного анализа спеченных образцов.

**Ключевые слова:** кинетика спекания, метод поэтапной изотермической дилатометрии (SID), механические свойства, пористая SiC-керамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористая SiC-керамика широко используется в разделяющих средах в различных областях промышленности благодаря тому, что гарантирует высокую степень очистки, обладает хорошими термостойкостью и стойкостью к коррозионному воздействию, а также высокими механической прочностью и структурной устойчивостью [1, 2]. Однако ковалентная природа химической связи SiC обуславливает сложности при спекании чистой SiC-керамики при температуре ниже 2100 °С [3]. Для получения пористой SiC-керамики при более низких температурах необходимо создать особые условия, например использовать высокотемпературный пылеуловитель, спекать материал на воздухе, а затем окислять его для получения фаз, связывающих частицы карбида кремния [4].

В последние десятилетия проведено много исследований, посвященных пористой SiC-керамике, включая технологию ее производства с применением различных исходных материалов [5, 6]. Однако сведений о кинетике спекания такой керамики, что важно для контроля за образованием ее пористой микроструктуры, немного.

Для анализа данных по усадке материалов с применением поэтапной изотермической дилатометрии (SID) можно использовать эмпирическое скоростное уравнение Макипиртти – Менга (Makipirtti – Meng). Это относительно новый подход, доказавший свою пригодность при анализе механизма спекания керамических порошков [7, 8]. Согласно уравнению Макипиртти – Менга по изотропному спеканию [9, 10] дробная функция уплотнения  $Y$  выражается следующим образом:

$$Y = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_f} = \frac{L_0^3 - L_t^3}{L_0^3 - L_f^3}, \quad (1)$$

где  $V_0$  ( $L_0$ ),  $V_t$  ( $L_t$ ) и  $V_f$  ( $L_f$ ) — соответственно показатели исходного объема (длины), объема (длины) во временной точке  $t$  и объема (длины) уплотненного образца.

Нормированное скоростное уравнение, предлагаемое Макипиртти – Менгом, имеет вид

$$\frac{dY}{dt} = nk(T)Y(1-Y)\left(\frac{1-Y}{Y}\right)^{1/n}, \quad (2)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $k(T)$  — константа скорости процесса;  $k_0$  — фактор частоты;  $Q$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $n$  — параметр механизма спекания.

Авторы настоящей статьи исследовали кинетику спекания пористой SiC-керамики с по-

✉  
Хуебин Чжан (Xuebin Zhang)  
E-mail: zzhxhbb@126.com

мощью метода SID, а также некоторых других методов.

### ПОДГОТОВКА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОЙ SiC-КЕРАМИКИ

В качестве исходного материала был взят промышленный порошок карбида кремния с размером частиц примерно 40 мкм, в качестве связки и порообразующего вещества — растворимый крахмал и карбоксиметилловая целлюлоза (СМС). После тщательного перемешивания порошка карбида кремния с растворимым крахмалом и СМС в смесь вводили олеиновую кислоту и дистиллированную воду в массовом соотношении 1:12. Из полученной пластичной смеси были спрессованы образцы, которые после сушки были обожжены в камерной печи на воздухе. Сначала они были нагреты от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин с выдержкой при этой температуре 1 ч, а затем до температуры спекания со скоростью 5 °С/мин с выдержкой при этой температуре 4 ч.

Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре («Siemens», D5005), поверхность излома образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе с автоэлектронной эмиссией (FESEM, «Sirion 200»). Предел прочности при изгибе измеряли на универсальной установке для испытаний образцов на трехточечный изгиб. Расстояние между точками опоры 32 мм, скорость движения балки 0,5 мм/мин. Открытую пористость образцов определяли методом Архимеда.

### ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА SID

Дилатометрические замеры проводили в термомеханическом анализаторе вертикального типа («Netzsch», ТМА402F3) в воздушной атмосфере. Профили усадки непрерывно регистрировали при нагреве образцов от комнатной температуры до 1100 °С при скорости нагрева 5 °С/мин и далее до 1400 °С при той же скорости нагрева с изотермической выдержкой 60 мин с шагом 50 °С и последующим охлаждением до температуры окружающей среды. В ходе эксперимента усадку измеряли в осевом направлении с помощью первичного дифференциального преобразователя с линейной характеристикой (чувствительность < 0,1 нм), причем давление, оказываемое на образец с помощью дилатометра, было сведено до 1 Н, благодаря чему стало возможным получить более точные данные по усадке.

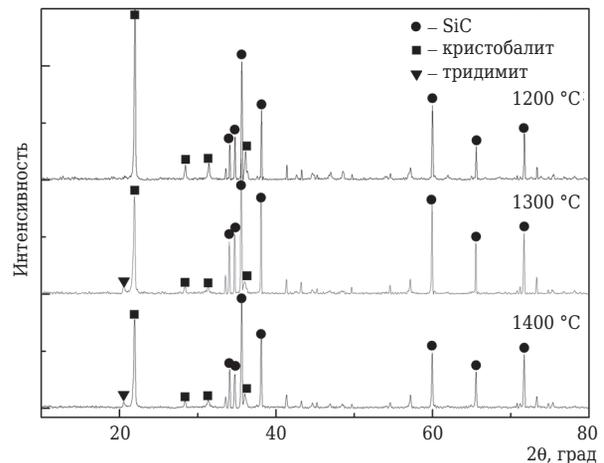


Рис. 1. Рентгенограмма образцов SiC, спеченных при различной температуре

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Изучение фазового состава и микроструктуры образцов

На рис. 1 показана рентгенограмма SiC-образцов, спеченных при различных температурах; SiC и кристобалит обнаруживаются при всех температурах, в то время как пики тридимита появляются при 1300 °С.

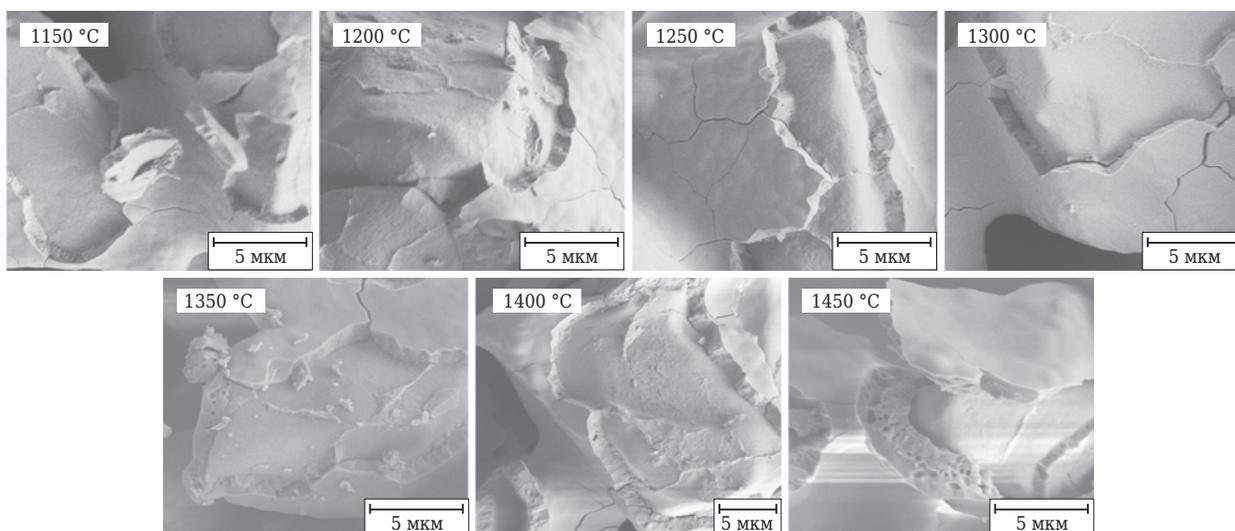
На рис. 2 показаны микрофотографии поверхности излома образцов керамики, обожженных при различных температурах. Видно, что частицы SiC располагаются в оксидной пленке, которая утолщается по мере повышения температуры. Толщина этой пленки при 1300 °С снижается, что, вероятно, объясняется образованием тридимита из кристобалита в процессе усадки. При 1350 °С обнаруживается некоторое количество микропор, что объясняется присутствием газообразных продуктов окисления, захваченных в полученном в результате окисления слое кремния [11]. При обжиге образцов при более высокой температуре связка между оксидной пленкой и подложкой настолько слаба, что оксидная пленка рвется под воздействием нагрузок.

#### Кинетика спекания образцов

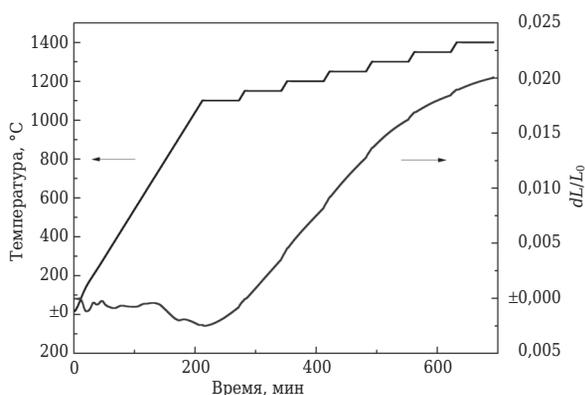
На рис. 3 показаны графики усадки длины образцов, а также рабочих температур относительно времени, в течение которого керамические образцы подвергались спеканию. Замеры были сделаны с применением метода SID. Данные усадки сначала были использованы в уравнении (2), а затем перенесены на рис. 4 в виде графика в координатах  $\ln\{(dY/dt)/[Y/(1-Y)]\} - \ln[(1-Y)/Y]$ . Во всех зонах изотермической выдержки графики представляют собой прямую линию. Были рассчитаны угловой

**Кинетический анализ данных SID, полученных по уравнению Макипиртти – Менга**

Температура, °C	1000/T, K <sup>-1</sup>	ln[k(T)]	ln(n)	1/n	n	Параметр регрессии
1150	0,702	-5,607	0,096	0,907	1,101	0,997
1200	0,678	-5,315	0,301	0,739	1,352	0,968
1250	0,656	-5,303	0,733	0,480	2,082	0,965
1300	0,635	-4,172	0,040	0,960	1,040	0,969
1350	0,616	-3,651	-0,042	1,043	0,958	0,948
1400	0,597	-2,924	-0,095	1,100	0,909	0,934

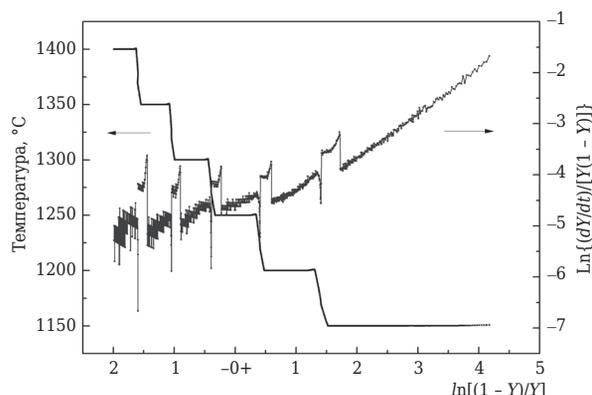


**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности излома керамических образцов, спеченных при различной температуре



**Рис. 3.** График усадки керамического образца. График составлен по замерам, сделанным с применением метода SID

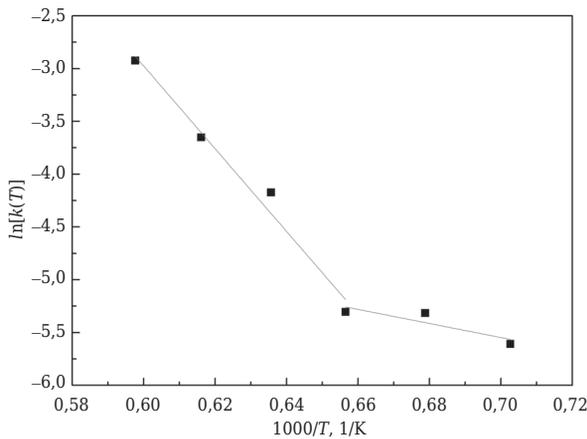
коэффициент  $n$ , величина пересечения  $\ln[k(T)]$ , а также коэффициенты корреляции  $R$  по каждому прямому отрезку графика; результаты расчета представлены в таблице. Тот факт, что величины  $R$  стремятся к единице, доказывает, что данные, полученные по уравнению Макипиртти – Менга, хорошо согласуются с данными по усадке при спекании, полученными по методу SID. Следует отметить, что параметр  $n$ , характеризующий механизм спекания, уве-



**Рис. 4.** Зависимость  $\ln\{(dY/dt)/[Y(1-Y)]\} - \ln[(1-Y)/Y]$  согласно уравнению Макипиртти – Менга

личивается от 1,101 при 1150 °C до 2,082 при 1250 °C и уменьшается от 2,082 при 1250 °C до 0,909 при 1400 °C. Это указывает на то, что существуют два разных механизма спекания, которые доминируют в этих температурных интервалах.

На рис. 5 показан график Аррениуса в координатах  $\ln[k(T)] - 1/T$ , построенный на основании данных таблицы. График совпадает с двумя прямыми отрезками в диапазонах 1150–1250 и 1250–1400 °C. Энергия активации

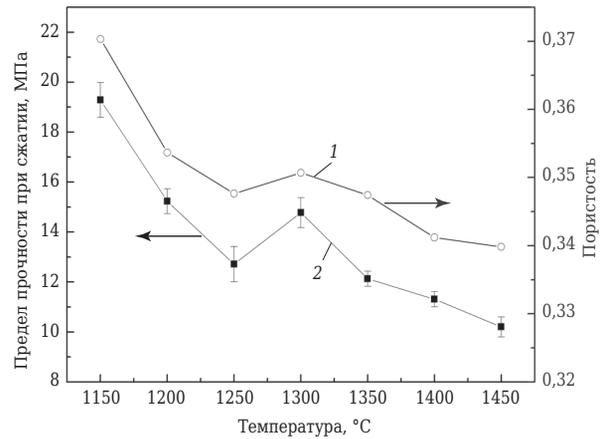


**Рис. 5.** График Аррениуса в координатах  $\ln[k(T)] - 1000/T$  на основании данных таблицы; — — — линейная аппроксимация

процесса  $Q$  была рассчитана по угловым коэффициентам каждого отрезка и составила соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль. Видно, что спекание керамического образца можно разделить на две основные стадии. Первая стадия (1150–1250 °С) связана с массовым образованием кристобалита на поверхности SiC в ходе экзотермической реакции, которая приводит к снижению энергии активации. Более высокий показатель энергии активации в диапазоне 1250–1400 °С указывает на то, что частицы SiC располагаются в оксидной пленке таким образом, что процесс окисления замедляется. Вместо него основными процессами становятся образование тридимита из кристобалита и спекание продуктов окисления. Однако величина  $Q$  в ходе второй стадии относительно низка по сравнению с данными, сообщаемыми в некоторых источниках по SiO<sub>2</sub> (610,5 кДж/моль) [12]. Это можно объяснить присутствием более энергичного активационного окисления.

### Анализ механических свойств образцов

На рис. 6 показаны предел прочности при изгибе и открытая пористость спеченных образцов, которые выдерживали в течение 4 ч в диапазоне от 1150 до 1450 °С. Видно, что открытая пористость образцов снижается по мере повышения температуры. Это происходит потому, что плотность продуктов окисления ниже, чем плотность частиц SiC, и в результате расширения объема происходит замещение пор. Кроме того, существующая при высокой температуре фаза жидкого SiO<sub>2</sub> заполняет поры и придает материалу более компактную структуру. При повышении температуры спекания предел прочности при изгибе спеченных образцов сна-



**Рис. 6.** Предел прочности при изгибе и открытая пористость образцов SiC, спеченных при различных температурах

чала снижается, а затем увеличивается и далее снова снижается. Максимальные величины достигаются при 1150 °С (19,28 МПа) и при 1300 °С (14,78 МПа). Что касается открытой пористости, то образцы, спеченные при 1150 °С, обладают и более высоким пределом прочности при изгибе, и более высокой пористостью. Причем в образцах, спеченных до 1300 °С, некоторое количество кристобалита превращается в тридимит, объем которого изменяется в меньшей степени от температуры. Следовательно, оптимальная температура спекания образцов или 1150 °С, или 1300 °С в зависимости от желаемых характеристик материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пористая SiC-керамика, изготовленная путем выжигания порообразователя в ходе процесса спекания. Исследования проводили путем замеров на основе метода SID, фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновской дифракции, микроструктуру — на сканирующем электронном микроскопе (SEM); был сделан также анализ механических свойств образцов. Кинетика спекания пористой SiC-керамики была исследована с помощью замеров на основе метода SID, данные по усадке проанализированы с помощью метода Макипиртти – Менга для оценки механизма спекания и энергии активации. Результаты показали, что усадку образцов при спекании можно разделить на две стадии, наблюдающиеся в диапазонах 1150–1250 и 1250–1400 °С. Энергия активации в этих диапазонах равняется соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль, что указывает на образование и спекание продуктов окисления.

Полученные результаты указывают на то, что по мере повышения температуры спекания

с 1150 до 1450 °С открытая пористость образцов снижается, в то время как предел прочности при изгибе сначала снижается, а затем

увеличивается; далее идет процесс снижения прочности. Максимальные показатели достигаются при 1150 и 1300 °С.

### Библиографический список

1. **Chen, W. W.** Fabrication of porous silicon carbide ceramics with high porosity and high strength / W. W. Chen, Y. Miyamoto // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, № 3. — P. 837–840.
2. **Li, Z.** Conversion of a wood flour-SiO<sub>2</sub>-phenolic composite to a porous SiC ceramic containing SiC whiskers / Z. Li, T. J. Shi, Dexin Tan // J. Serb. Chem. Soc. — 2013. — Vol. 78, № 8. — P. 1213–1223.
3. **Sigl, L. S.** Core rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide / L. S. Sigl, H. J. Kleebe // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76. — P. 773–776.
4. **She, J. H.** Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics with synergistic performance / J. H. She, T. Ohji, S. Kanzaki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 331–334.
5. **Ohji, T.** Macro-porous ceramics: processing and properties / T. Ohji, M. Fukushima // Int. Mater. Rev. — 2012. — Vol. 57, № 2. — P. 115–131.
6. **Dey, A.** Evaluation of Air Permeation Behavior of Porous SiC Ceramics Synthesized by Oxidation-Bonding Technique / A. Dey, N. Kayal, O. Chakrabarti // Int. J. Appl. Ceram. Tec. — 2013. — Vol. 10, № 6. — P. 1023–1033.
7. **Paul, B.** A novel approach to determine oxidation kinetics of Mo-16Cr-xSi (x = 4 ÷ 6 wt. %) alloy using stepwise isothermal thermo-gravimetry / B. Paul, S. Koley, A. K. Suri // Thermochim. Acta. — 2012. — Vol. 549, № 10. — P. 57–62.
8. **Restivo, T. A. G.** Cu-Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cell by mechanical alloying processing / T. A. G. Restivo, S. R. H. Mello-Castanho // Int. J. Mater. Res. — 2010. — Vol. 101, № 1. — P. 128–132.
9. **Paul, B.** Sintering kinetics of submicron sized cobalt powder / B. Paul, D. Jain, A. C. Bidaye // Thermochim. Acta. — 2009. — Vol. 488. — P. 54–59.
10. **Paula, B.** Sintering kinetics study of mechanically alloyed nanocrystalline Mo-30 wt.% W / B. Paula, D. Jainb, S. P. Chakrabortya // Thermochim. Acta. — 2011. — Vol. 512, № 10. — P. 134–141.
11. **Bai, C. Y.** Fabrication and properties of cordierite-mullite bonded porous SiC ceramics / C. Y. Bai, X. Y. Deng, J. B. Li // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 6225–6231.
12. **Zhang, X. B.** Sintering Kinetics of Porous Ceramics from Natural Diatomite / X. B. Zhang, X. Q. Liu, G. Y. Meng // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 7. — P. 1826–1830. ■

Получено 01.06.14

© Дзя Лю, Хуэбин Чжан, Хайцзюнь У, Цзисян Ху, Цзэлинь Вань, И Фэн, 2014 г.

Перевод — С. Н. Клявлина  
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10th EUROPEAN CONFERENCE

ON INDUSTRIAL FURNACES AND BOILERS

GAIA (PORTO) - HOTEL HOLIDAY INN PORTO GAIA - PORTUGAL - 7-10 APRIL 2015



10-я Европейская конференция по промышленным печам и бойлерам

7–10 апреля 2015 г.

г. Вила-Нова-ди-Гая, Португалия

## ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



### АРМИРУЮЩИЙ КАРКАС УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Кречка Г. А., Савельев В. Н., Клейменов В. Д.

Патент RU 2498962  
МПК C04B35/52, C01B31/02

Изобретение относится к эрозионно-стойким теплозащитным композиционным материалам и может быть использовано для создания деталей защиты поверхностей гиперзвуковых спускаемых аппаратов.

1. Армирующий каркас углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ), выполненный в виде четырехнаправленной пространственной структуры с гексагональной трансверсально-изотропной укладкой армирующих элементов из трощеных углеродных нитей, отличается тем, что укладка трансверсальных слоев выполнена из нити линейной плотностью  $Y_t = (300 \div 420)$  текс, а гексагональная укладка — из нити линейной плотностью  $Y_g = (3 \div 4) \cdot Y_t$ . При этом расстояние между ближайшими армирующими элементами в каждом трансверсальном слое составляет величину, равную толщине нити линейной плотностью  $Y_g$ , а расстояние между трансверсальными слоями одинакового направления — величину, равную  $2\delta$ , где  $\delta$  — толщина нити линейной плотностью  $Y_t$ .

2. Армирующий каркас по п. 1 отличается тем, что укладка каждого трансверсального слоя выполнена непрерывной нитью с образованием петель, вплотную охватывающих крайние нити гексагональной укладки.

*Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»\*. — 2013. — № 32. — С. 208.*

### ШИХТА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Санникова С. Н., Лапин П. Г., Лукин Е. С., Чепуренко А. Д., Попова Н. А., Шайдуллина Л. Т.

Патент RU 2498963  
МПК C04B35/565, C04B35/111, C04B35/443

Предложена шихта для получения материала для высокотемпературного применения в окис-

\* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

лительных средах, характеризующегося высокой прочностью, термической и окислительной стойкостью, стойкостью к термоудару при градиенте температуры до 2000 К в условиях воздействия высокоскоростного окислительного потока. Технический результат заключается в возможности использования указанного керамического материала при температуре 1800 °С при комплексном воздействии механических и тепловых нагрузок в условиях окислительных сред. Это достигается тем, что композиционный керамический материал для высокотемпературного применения в окислительных средах получают из шихты, содержащей SiC,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и (или)  $Al_2O_3 \cdot MgO$ , при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiC 76–80,  $Y_2O_3$  4–5,  $Al_2O_3$  и (или)  $Al_2O_3 \cdot MgO$  — остальное. Получаемый керамический материал имеет следующие характеристики: плотность 99 % от теоретической, предел прочности при изгибе  $(400 \pm 25)$  МПа, предел прочности при сжатии  $(1200 \pm 40)$  МПа, твердость по Виккерсу 25–27 ГПа,  $K_{1c}$  8,5–10,0 МПа · м<sup>1/2</sup>, окислительная стойкость  $\leq 0,015$  мг/(см<sup>2</sup> · с), рабочая температура 1800 °С.

*«Бюллетень». — 2013. — № 32. — С. 208.*

### ОГНЕУПОРНЫЙ ПРОДУКТ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Гобиль М., Массар Л.

Патент RU 2499784  
МПК C04B35/484

Изобретение относится к плавленным и литым огнеупорным материалам, имеющим высокую концентрацию диоксида циркония, и может быть использовано в стекловаренных печах. Заявленный материал содержит следующие компоненты на основе оксидов, мас. %: SiO<sub>2</sub> 3,5–6,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,7–1,5, (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 0,10–0,43, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05–0,80, (CaO + SrO + MgO + ZnO) < 0,4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0,05, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) < 0,55, другие частицы < 1,5 %, (ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>) — дополнение до 100 %. Отношение массовых процентов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)  $\geq 3,5$ , отношение массовых процентов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) составляет от 0,3 до 2,5. Заявленный огнеупорный материал предназначен для зоны стекловаренной печи, контактирующей с расплавленным стеклом при температуре выше 1200 °С. Технический результат

изобретения — получение огнеупора с улучшенными ползучестью и устойчивостью к изменениям температуры.

«Бюллетень». — 2013. — № 33. — С. 194.

**КОМПЛЕКСНАЯ РАЗЖИЖАЮЩАЯ ДОБАВКА  
ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ШЛИКЕРОВ,  
ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ  
КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ  
В ГИПСОВЫХ ФОРМАХ**

*Здоренко Н. М., Слюсарь О. А.*

Патент RU 2500650  
МПК C04B33/18

Комплексная разжижающая добавка для керамических шликеров, применяемых при изготовлении керамических изделий методом литья в гипсовых формах, содержит триполифосфат натрия, пластификатор СБ-5, гидроксид натрия при следующем соотношении компонентов, мас. %: пластификатор СБ-5 16, триполифосфат натрия 60, гидроксид натрия 24. Техническим результатом изобретения является повышение подвижности керамического шликера.

«Бюллетень». — 2013. — № 34. — С. 265.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОЙ  
ШИХТЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТРИДНОЙ  
КЕРАМИКИ**

*Ильин А. П., Тихонов Д. В.*

Патент RU 2500653  
МПК C04B35/581, C01B21/072, B82B3/00

Изобретение относится к области порошковых технологий. Способ получения нанодисперсной шихты для изготовления нитридной керамики заключается в том, что в герметичном реакторе в среде газообразного азота при его избыточном давлении производят электрические взрывы алюминиевого проводника с покрытием, содержащим оксид иттрия. При увеличении зарядного напряжения емкостного накопителя энергии от 15 до 25 кВ снижается средний объемно-поверхностный размер наночастиц от 94 до 75 нм, но при этом также снижается содержание нитрида алюминия от 19,0 до 12,3 мас. %. Технический результат изобретения — упрощение технологического процесса.

«Бюллетень». — 2013. — № 34. — С. 266.

**ШИХТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ**

*Зайцев Г. П., Шпотаковский И. Д., Самохвалова Т. И., Орданьян С. С.*

Патент RU 2501768  
МПК C04B35/111

Изобретение относится к области производства технической керамики и может быть использовано, в частности, для изготовления керамических бронезащитных элементов. Технический результат — разработка шихты для изготовления керамического материала, имеющего высокую твердость, вязкость разрушения и относительно невысокую плотность при обеспечении относительно низкой температуры спекания шихты.

1. Шихта для изготовления керамики, содержащая смесь частиц  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$  и  $ZrO_2$ , отличается тем, что от 5 до 10 % входящих в состав шихты частиц имеет средний размер не более 120 нм, а остальная часть входящих в состав шихты частиц имеет средний размер от 0,5 до 2,0 мкм. При этом вышеуказанные компоненты входят в состав шихты при следующем соотношении, мас. %:  $Al_2O_3$  92–96,  $TiO_2$  1–3,  $MnO_2$  1–3,  $ZrO_2$  1–6.

2. Шихта по п. 1 отличается тем, что она дополнительно содержит оксид меди или оксид железа(III) в количестве от 0,4 до 0,6 мас. %.

«Бюллетень». — 2013. — № 35. — С. 271.

**СМЕСЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ**

*Свиридов А. В., Соболев Б. М., Комарова В. А.*

Патент RU 2502691  
МПК C04B28/02

Изобретение относится к области металлургии, а именно к изготовлению огнеупорных бетонов. Технический результат заключается в значительном удешевлении производства огнеупорных бетонов.

Смесь для изготовления огнеупорных бетонов, содержащая огнеупорный наполнитель и в качестве связующего цемент, отличается тем, что в качестве огнеупорного наполнителя содержит золу уноса ТЭЦ при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: цемент 20–30, огнеупорный наполнитель — остальное, вода 15–20 (сверх 100 %).

При этом в качестве огнеупорного наполнителя использована зола уноса ТЭЦ, содержащая: 60–75 %  $SiO_2$ , 12–15 % С, 8–10 %  $Al_2O_3$ , 3–5 % СаО, 2–3 %  $Fe_2O_3$  и 1 % MgO. Фракционный состав смеси: 70 % частиц менее 0,315 мм, 20 % 0,18 мм, 10 % менее 0,18 мм.

«Бюллетень». — 2013. — № 36. — С. 196.

*Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»*

# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

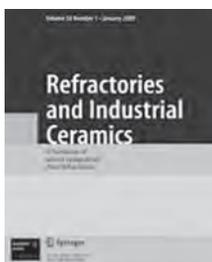
## Технические требования к рекламе внутри журнала «Новые огнеупоры» (для каждой страницы)

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

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

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

## ВНИМАНИЕ!

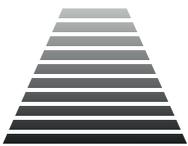


Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была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

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

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

Редакция



# ТЕРМООБРАБОТКА

ВОСЬМАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

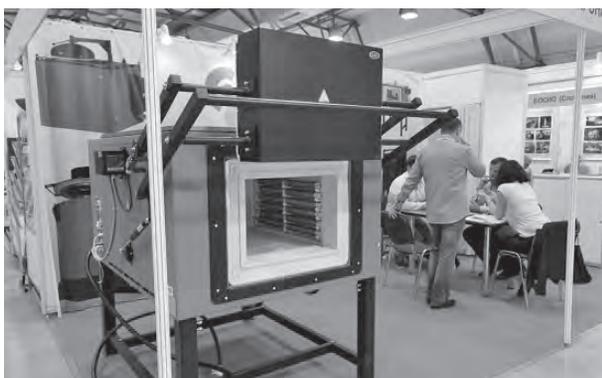
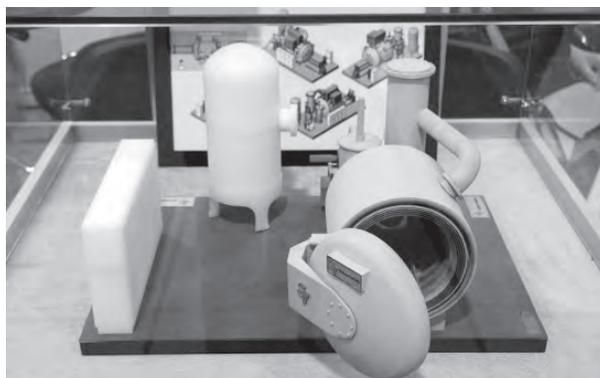
9–11 сентября 2014 г. в ЦВК «Экспоцентр» на Красной Пресне в Москве успешно прошла восьмая международная специализированная выставка «Термообработка-2014», организатором которой традиционно выступает выставочная компания «Мир-Экспо» при поддержке Международной федерации термообработки и модифицирования поверхности (IFHTSE), а также Российского общества металловедения и термообработки (РОМуТ).

**Н**а выставке были представлены технологии и оборудование для термообработки металлов от 91 экспонента из 16 стран мира: России, Украины, Беларуси, Германии, Италии, Франции, КНР, Австрии, Израиля, Швеции, Швейцарии, Словении, Румынии, Польши, Чешской Республики, Литвы. Общая площадь выставки составила 2714 кв. м.

Традиционно в выставке принимали участие ведущие российские и зарубежные компании: Ipsen, SMS Elotherm, Атлант, Schmetz, BMI, Термохим, Mesa, ALD Vacuum Technologies GmbH, Накал, SOLO Swiss Group, Финвал, PVA TePla AG, Rubig, Воткинский завод термического оборудования, Sandvik, Seco/Warwick Group, ЗАО МИУС, Electrotherm, Новатест, Снол-терм, Череповецкий литейно-механический завод, СМК, Термосвар и т.д. Общее количество участников в 2014 г. по сравнению с предыдущим годом увеличилось на 23 %.

Посетители выставки могли ознакомиться с разработками и технологиями по следующим направлениям:

- нагревательные электрические печи (камерные, шахтные, проходные, с выкатным полом);
- термическое и химико-термическое оборудование для закалки, упрочнения (газовая цементация, закалка, отпуск), карбонитрирования, нитрокарбурирования, азотирования, оксидирования, отжига, отпуска, глубокого охлаждения;
- индукционное оборудование: установки и печи. Преобразователи частоты и трансформаторы для установок индукционного нагрева;
- лабораторные муфельные печи и сушильные шкафы;
- оборудование для вакуумной термообработки: вакуумные насосы, вакуумметры, вакуумные затворы и клапаны, регуляторы расхода



газа, вакуумные напылительные системы, термошкафы и вакуумные печи;

- сварочное оборудование;
- промышленные моечные машины и линии;
- газовые и жидкотопливные горелки, системы газоснабжения и автоматизации. Импульсные системы управления горелками. Шкафы управления печами;

■ отливки из жаропрочной стали. Оснастка для термического оборудования: поддоны, корзины, реакционные и радиантные трубы, реторты, ролики и т. д. для всех типов печей (камерные, толкательные, шахтные, LPC, вакуумные), в том числе для мусоросжигательных печей;

■ огнеупорные смеси, бетоны. Теплоизоляция (в том числе не содержащая асбест) и пожарозащита;

■ смазочные материалы и технические жидкости. Технологии по очистке и регулированию температуры промышленных жидкостей. Системы охлаждения;

■ оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль: твердометры, оборудование для пробоподготовки, для механических испытаний, спектрометры, пирометры;

■ комплексные решения по измерению температуры, контролю и автоматизации термообработки металлов в печах;



■ изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов для высокотемпературного оборудования.

В рамках выставки проходила очередная конференция «Инновационные технологии в термообработке», которая собрала широкую аудиторию слушателей. Вниманию присутствующих было представлено более 20 докладов.

Выставка «Термообработка-2014» получила очередное официальное свидетельство о прохождении международного выставочного аудита, проведенного Российским союзом выставок и ярмарок. По результатам аудита за весь период работы выставки ее посетили 2220 специалистов. Это руководители и специалисты производственных предприятий металлургической, авиационно-космической, машиностроительной, оборонной отраслей, а также других промышленных предприятий, исследовательских и образовательных учреждений.

Организаторы начали прием заявок на участие в выставке «Термообработка-2015» и конференции, которые пройдут 15–17 сентября 2015 г. В связи с ежегодным ростом количества участников и увеличением площадей выставка будет проводиться в более просторном зале 1 павильона 7 ЦВК «Экспоцентр». Ознакомиться с актуальной планировкой и предварительным списком участников на 2015 г., забронировать стенд, а также увидеть фото- и видеотчет о выставке 2014 г. можно на официальном сайте мероприятия: [www.htexporus.ru](http://www.htexporus.ru). ■



# Памяти Леонида Петровича Соркина



**2** октября 2014 г. ушел из жизни **ЛЕОНИД ПЕТРОВИЧ СОРКИН**. Он родился 16 марта 1950 г. в Запорожье в семье инженера-металлурга. Окончив школу с золотой медалью, он поступил на вечернее отделение Запорожского индустриального института, совмещая учебу с работой на заводе «Днепро-спецсталь», а затем перевелся на дневное отделение физико-химического факультета МИСиС. Защитив в 1974 г. диплом по специальности «Физика металлов», он вернулся на завод «Днепро-спецсталь», где работал сначала мастером в прокатном цехе, а затем, обладая аналитическим складом ума и склонностью к исследованиям, перешел в ЦЗЛ. В 1981 г. Леонид Петрович поступил в аспирантуру МИСиС и в 1984 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Особенности распада деформированного аустенита по диффузионному механизму и их использование для регулирования структуры сталей». После аспирантуры Леонид Петрович остался в Москве и начал работать в родном МИСиС на кафедре обработки металлов давлением, а затем в электростальском филиале МИСиС.

С 1989 г. и до последнего дня своей жизни вся профессиональная деятельность Леонида Петровича была неразрывно связана с компанией «Интер-

мет Инжиниринг». Работая директором по связям с общественностью, он, обладая высоким профессионализмом инженера-металлурга, имел возможность общаться со специалистами высочайшего класса по всему миру. Все свои силы и знания Леонид Петрович отдавал развитию информационно-издательской деятельности предприятия — выпуску научно-технических журналов «Сталь» и «Новые огнеупоры», проведению тематических выставок. Свои прекрасные организаторские способности ему наиболее полно удалось проявить при подготовке к конференциям огнеупорщиков и металлургов, которые проводились ежегодно с 2002 г. Как правило, в конференции участвовали более 300 человек со всех концов страны и из-за рубежа. Леонида Петровича все знали, к нему обращались с любыми вопросами, его ценили за коммуникабельность, ответственность, дружелюбие.

В 2006 г. за большой вклад в развитие отечественной промышленности Леонид Петрович был награжден Почетной грамотой Министерства промышленности и энергетики России.

**Светлая и добрая память о Леониде Петровиче навсегда сохранится в сердцах тех, кто его знал и работал с ним.**



Огонь погас, но звезда продолжает светить!

Компания VGH AG прощается с Леонидом Петровичем Соркиным, преклоняясь перед его заслугами, которые всегда будет помнить российская металлургия.

Искренние соболезнования семье, друзьям, коллегам и всем, кто знал этого замечательного человека.



РЕКЛАМА

*Viktoria Garten*  
Viktoria Garten

YOUR STEEL. OUR PROFESSION.

**VGH**  
G R O U P



## ABSTRACTS

UDC 666.76.043.2:669.1.043.1

### **Methods for thermal vessels lining's energy efficiency enhancement**

Kuzin V. I. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 5–8.

The work of «National Company Thermal-chemical installations» corporate is regarded in the article, the corporate business sectors including which deal with new technologies for acceleration of high-rise constructions building and for heat losses reduction, as well as for the designing of the thermal vessels lining's heat-insulating layers. The characteristics are given for the refractory materials manufactured by the National Company, these are light-weight refractories and concretes of NK brand. Ill. 6. Tab. 3.

**Key words:** heat insulation, lining, sliding formwork technology, heat losses, light-weight refractories.

UDC 666.76.001.8

### **New production of Bogdanovichskii JSC «Refractories»**

Kondrat'ev E. A., Gorbunov V. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 11–14.

The new products line manufactured by Bogdanovichskii JSC «Refractories» is represented in the article. The main business directions are pointed out which concern the refractory production sales growth maintenance. Ill. 4.

**Key words:** lining design project, outsourcing, non-shaped refractories, initial mixtures, mortars, gum mixture, graphite-corundum products, lining resistance.

UDC 666.762.32.001.8

### **JSC «Dinur»'s non-shaped refractories**

Gorokhovskii A. M., Beklemyshev E. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 15–21.

The commodity mix for the present-day refractory production manufactured by JSC «Dinur» is presented in the article. The characteristics of the shaped and non-shaped refractories are given as well as their operating results in various thermal vessels are shown. Tab. 10.

**Key words:** coarse-grained periclase, doped corundum, runner clay, tapping hole mix, concrete mix, ladle brick, graphite-corundum products.

UDC 669.187.2:621.365.2]:662.612.321/322

### **Gas dynamics in the smelting room of the modern electric arc furnace**

Voronov G. V., Antropov M. V., Glukhov N. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 23–25.

The results from the motion analysis of gas flows which the fuel-burning arrangements give rise inside the operating electric arc furnaces are given in the article and the practical guidelines on the burner's efficient installation diagram were laid down. The controlled round motion of aerodynamic flows inside the smelting room between the wall and electrodes acts to raise of the convective heat transfer exchange with the cold solid batch, and to the reliable even skull layer formation on the water-cooled wall, as well as it promotes the lowering of the dust deposition on the electrodes. The calculation investigation was performed with the using of SolidWorks Flow simulation com-

putational program at the actual boundary conditions. Ill. 4. Ref. 3.

**Key words:** gas dynamics, electric arc furnace (EAF), fuel-burning arrangements (FBA), gas flow, SolidWorks Flow simulation computational program.

UDC 666.762.64.046.5:546.26

### **Periclase carbon diffusion when smelting**

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 26–30.

The chemical and physical feasibility of carbon penetrating into the fused MgO in course of its crystallization from the melt is regarded in the article. It is established that the fused periclase contains carbon which concentrates on the MgO crystal's surface when the periclase is grounded up. The carbon concentration on MgO particles is higher when fine grinding in the vibration mill than when grinding in the jet mill, and amounts 41,40 and 35,42 weight percent respectively. The MgO smelting in the experimental arc electric furnace confirmed the possibility to obtain the periclase saturated with carbon. Ill. 7. Ref. 10. Tab. 2.

**Key words:** fused periclase, carbon, vapor tension, power density, particle surface composition.

UDC 666.762.452:669.243.43

### **Comparative research of the chrome-periclase and periclase-carbonaceous refractories resistance against the nickel industry melts (experimental data). 1. The chrome-periclase refractory behavior in presence of metal-slag and slag melts**

Shchekina T. I., Batanova A. M., Kurbyko T. N., Pyrikov A. N., Grigor'ev B. N. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 31–43.

The results of mineralogical and petrographic studies are given in the article for the phase formation and structural changes in chrome-periclase refractories after their experimental interaction with the slag and nickel-slag melts. The mechanism of refractory-melt interaction was defined and the metal-slag melt's corrosion power was shown to be considerably larger towards the refractory than that of the slag melt. Ill. 8. Ref. 11. Tab. 4.

**Key words:** chrome-periclase refractory, chemical and phase compositions, slag and nickel melts, corrosion, resistance to slag, resistance to metal-slag melt.

UDC 666.762.2: 669.186.3.043.1

### **X-Ray phase composition investigation for the normal frequency induction crucible furnace's spent quartzite lining**

Kukartsev V. A., Abkaryan A. K., Babkin V. G. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 44–46.

The X-Ray phase composition investigation results are given in the article for the spent quartzite lining of the normal frequency induction crucible furnace. The lining contained quartzite, boron acid and electrolytically produced corundum. The lining's zones and their phase composition were defined. The crystal lattice parameters changing were established for the phase constituents at each lining zone. Ill. 4. Ref. 3.

**Key words:** normal frequency induction crucible furnace (NFICF), X-Ray investigation (XRI), quartzite, lining layer.

UDC 666.3-127:669.71

### **Porous ceramics made of chemically dispersed Al–Mg (20 weight percent) alloy powders**

Vasin A. A., Tarasovskii V. N., Pybal'chenko V. V., Omarov A. Yu. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 47–49.

The results of both scanning electron microscopy and X-Ray phase analysis for the chemically dispersed Al–Mg (20 weight percent) powders as well as for the porous ceramics samples made of these powders are given in the article. In course of alumina-magnesia alloys chemical dispersing the powders of various size distributions comes out. The powder with the grading of 50 microns was taken as a subject of research. The ceramics samples were formed by the semi-dry pressing technique. The phase composition and structure's characteristics are described for the heat treated powders and ceramic samples obtained at high magnesia content in the initial alloy. Ill. 2. Ref. 2. Tab. 1.

**Key words:** porous ceramics, chemical dispersion method, Al–Mg (20 weight percent) alloy, surface fracture pattern.

UDC 666.762.64.001.5

### **The improvement of fused periclase crystal sizing methods**

Aksel'rod L. M., Marasev I. G., Platonov A. A., Mel'nikova D. R. // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 50–55.

The new digital analysis is developed for microscopic investigation of fused periclase structure blocks which claims to be the objective estimation. The basic parameters distinguishing the devised method from the conventional linear chord definition method are shown. As an example the results for the fused periclase crystals manufactured by both «Magnezit» Group and other producers sized by new digital method and by the conventional methods are presented. The practical approval of fused periclase with more than 97,5% MgO and various CaO/SiO<sub>2</sub> ratio in the initial periclase-carbonaceous refractories discovered no influence of this parameter on the refractories behavior in the steel-teeming ladles' lining. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 2.

**Key words:** fused periclase, linear method of crystal size definition, random chord method, digital sizing method, periclase-carbonaceous products, lining, CaO/SiO<sub>2</sub> ratio.

UDC 666.3: 621.9.048.4

### **Technology characteristics of pin holes electric erosion machining for the high-density ceramics. Part 3 (conclusion)**

Grigor'ev S. N., Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Tibor Salai, Balazh Farkash // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 56–61.

The influence of the electric erosion machining processing parameters on the surface condition and defect structure of the closed pin holes in the components made of the carbide-oxide ceramics is studied in the article. The physics of these surfaces formation is defined and the morphology of the surface damaged layer is analyzed with the description of the surface defects including. It was established that the processing parameters intensifying in course of the electric erosion drilling leads to the surface damaged area widening. Ill. 6. Tab. 11.

**Key words:** ceramics, electric erosion machining, damaged area, morphology, defect.

UDC 666.762.852-127.046.4(31)

### **Sintering kineticsevaluation of porous SiC ceramics**

Jia Liu, Xuebin Zhang, Haijun Wu, Jixiang Hu, Zelin Wan, Yi Feng // *New Refractories*. — 2014. — No 11. — P. 62–66.

Porous SiC ceramics made by burning out pore former in sintering process were investigated by stepwise isothermal dilatometry (SID) measurement associated with X-ray diffraction (XRD) phase identification, scanning electron microscope (SEM) observation and mechanical properties analysis. The paper analyzed the step isothermal shrinkage data by Makipirtti-Meng method and the shrinkage data were found to fit well with the rate equation proposed in this method. Kinetic parameters were evaluated and sintering was found to occur through two major mechanisms of which the activation energies were 55,4 and 325,4 kJ/mol respectively, which relate to generation and sinter of oxidation products. The sintering temperature had great influence on properties of sintered products such as open porosity and flexural strength. The results were well supported by microstructural analysis of sintered specimens. Ill. 6. Ref. 12. Tab. 1.

**Key words:** sintering kinetics, SID measurement, mechanical properties, porous SiC ceramics.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**CALL FOR PAPERS**

Abstracts due December 10th

Hyatt Regency Vancouver

ceramics.org/11cmcee

11<sup>th</sup> International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications

CMCEE

June 14–19, 2015

The American Ceramic Society

## **11-й Международный симпозиум по керамическим материалам и компонентам для энергетики и экологии**

14–19 июня 2015 г.

г. Ванкувер, Канада

<http://ceramics.org/>