ISSN 1683-4518

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- Огнеупоры в тепловых агрегатах
- Производство и оборудование
- Теплотехника
- Научные исследования и разработки
- Экология
- Экономика и рынок
- Изобретения

9

СЕНТЯБРЬ 2014

EK COMPANY

photo: © Serg Zastavkin - Fotolia, artwork: © Digitaldots Design

Ваш надежный поставщик сырья:

- хром. руда
- боксит
- графит
- корунд
- периклаз
- магнезит
- оливин
- шпат
- карбид кремния

Всё сырье - из одних рук, с доставкой до двери.
Лидер в России и СНГ.

РЕКЛАМА

Россия:
ООО „ЕК-РЕСУРСЕС“
ул. Воздвиженка д. 10
125009 г. Москва, Россия
Тел.: +7 495 7973732
Факс: +7 495 7973636

www.ek-company.com

Germany:
EK-Company GmbH & Co. KG
Waltherstrasse 9
DE-97074 Wuerzburg, Germany
Phone: +49 931 666878-0
Fax: +49 931 666878-29

НОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УЧРЕДИТЕЛЬ
ООО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

ИЗДАТЕЛЬ
ООО «ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 9 СЕНТЯБРЬ 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 **КРАСНЫЙ Б. Л.**
Зам. главного редактора **КАЩЕЕВ И. Д.**

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

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

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

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр. 1-1А
Тел.: (495) 755-90-91, 699-97-85. **Тел./факс:** (495) 755-90-40
E-mail: ogneupor@imet.ru, info@imet.ru
Internet: www.imet.ru

Springer

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

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

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в 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 05.09.14. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00
Уч.-изд. л. 8,82. Заказ

© ООО «Интермет Инжиниринг», «Новые огнеупоры», 2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П., Ефимов С. В., Кузнецов С. Н., Симонов С. В., Афанасьев С. Ю., Ященко В. К. Опыт эксплуатации огнеупорных материалов ОАО БКО в сталеразливочных ковшах ООО «ОМЗ-Спецсталь» 4

Калугин К. А., Мишутин М. П. Энергоэффективность и безопасность металлургических агрегатов при эксплуатации инновационных микропористых материалов компании «PROMAT». 7

Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Чернышев А. А., Домова С. Ю., Иванов М. Ю., Бельмаз К. Н. Применение новых разработок компании «Corwintec Europe Ltd» для разливки стали в ОАО «Таганрогский металлургический завод» 10

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Кондратьев Е. А., Валиулина М. А. Перспективные технологии неформованных огнеупоров, выпускаемых в Богдановичском ОАО «Огнеупоры» 14

Кащеев И. Д., Земляной К. Г., Рылов А. Н., Райков А. Ю., Алёшин А. П., Трубачёв М. В., Вохменцев С. А. Футеровка реактора для получения лигатур алюмотермическим методом 17

Золотухин В. И., Головко А. Г., Гордеев Е. И., Провоторов Д. А. Новая концепция построения современных сталеразливочных систем и огнеупоров к ним на основе инновационных решений 26

Драбик А. Н. Крепежные элементы монолитных футеровок . .29

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Основы разработки теплоизолированного пода стекловаренной печи 31

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Галахов А. В. Структура порошкового компакта. Часть 3. Теоретический анализ процесса спекания в порошковых компактах с неоднородной пористостью 35

Дороганов В. А., Перетокина Н. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И., Данилова О. Ю. Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе 44

Григорьев С. Н., Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Тибор Салаи, Балаж Фаркаш. Технологические особенности электроэрозионной обработки отверстий малого диаметра в высокоплотной керамике. Часть 2 49

Могажи Пиус Бамиделе, Жамиру Тамба, Десай Давуд, Садику Ротими. Обзор механизмов упрочнения керамических материалов, применяемых для изоляции камеры сгорания блока цилиндров автомобильного двигателя 53

ЭКОЛОГИЯ

Пыриков А. Н., Черноусов П. И. Ресурсо-экологические и энергетические резервы предприятий горно-металлургической отрасли 61

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в мае 2014 г. 65

Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в мае 2014 г. 65

Статистика по производству и потреблению огнеупоров в черной металлургии Японии в 2004–2013 гг. (апрель–сентябрь) 66

Выпуск огнеупоров в Китае в 2013 г. 68

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 69

Abstracts 71

CONTENTS

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Mozhzherin A. V., Margishvili A. P., Musevich V. A., Duka A. P., Efimov S. V., Kuznetsov S. N., Simonov S. V., Afanasiev S. Yu., Yashchenko V. K. Operational experience of JSC «Borovichskii Refractory Works» refractories in the steel-teeming ladles of LLC «Integrated Machine Works – Special Steel» 4

Kalugin K. A., Mishutin M. P. Energy efficiency and safety for the metallurgical facilities when using innovative microporous materials of «PROMAT» Company 7

Korosteliov A. A., Semshchikov N. S., Chernyshev A. A., Domova S. Yu., Ivanov M. Yu., Bel'maz K. N. The application of the advanced developments «Corwintec Europe Ltd» Company for the steel teeming at JSC «Taganrog Metallurgical Plant». 10

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Kondrat'ev E. A., Valiulina M. A. The advanced technologies for the unshaped refractories manufactured at «Bogdanovich's JSC «Refractories» 14

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Rylov A. N., Raikov A. Yu., Aleshin A. P., Trubachev M. V., Vokhmentsev S. A. The lining of converters for doping materials production by means of aluminothermic process 17

Zolotukhin V. I., Golovko A. G., Gordeev E. I., Provotorov D. A. A new building concept for both the modern steel-teeming systems and refractories for them on base of innovation solutions 26

Drabik A. N. Fixing components for monolithic linings 29

HEAT ENGINEERING

Dzyuzer V. Ya. The design principles of heat-insulated glass melting furnace bottom 31

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Galakhov A. V. Powder compact structure. Part 3. The theoretical analysis for the sintering of compact powders with inhomogeneous porosity. 35

Doroganov V. A., Peretokina N. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I., Danilova O. Yu. The investigation of nanomodified binders for silicone carbide and composite materials on their base 44

Grigoriev S. N., Kuzin V. V., Fedorov C. Yu., Tibor Salai, Balazh Farkash. Technology characteristics of pin holes electric erosion machining for the high-density ceramics. Part 2 49

Mogaji Pius Bamidele, Jamiru Tamba, Desai Dawood, Sadiku Rotimi. A critical survey of strengthening mechanisms of ceramics materials used for insulation of combustion chamber of automotive engine block 53

ECOLOGY

Pyrikov A. N., Chernousov P. I. Resource-ecological and energy reserves of mining and smelting enterprises. 61

ECONOMICS AND MARKET

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in May 2013–2014 65

The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in May 2013—2014 65

Statistics on the production and consumption of refractories in the steel industry of Japan in 2004–2013 66

China's Refractory Products Output in 2013. 68

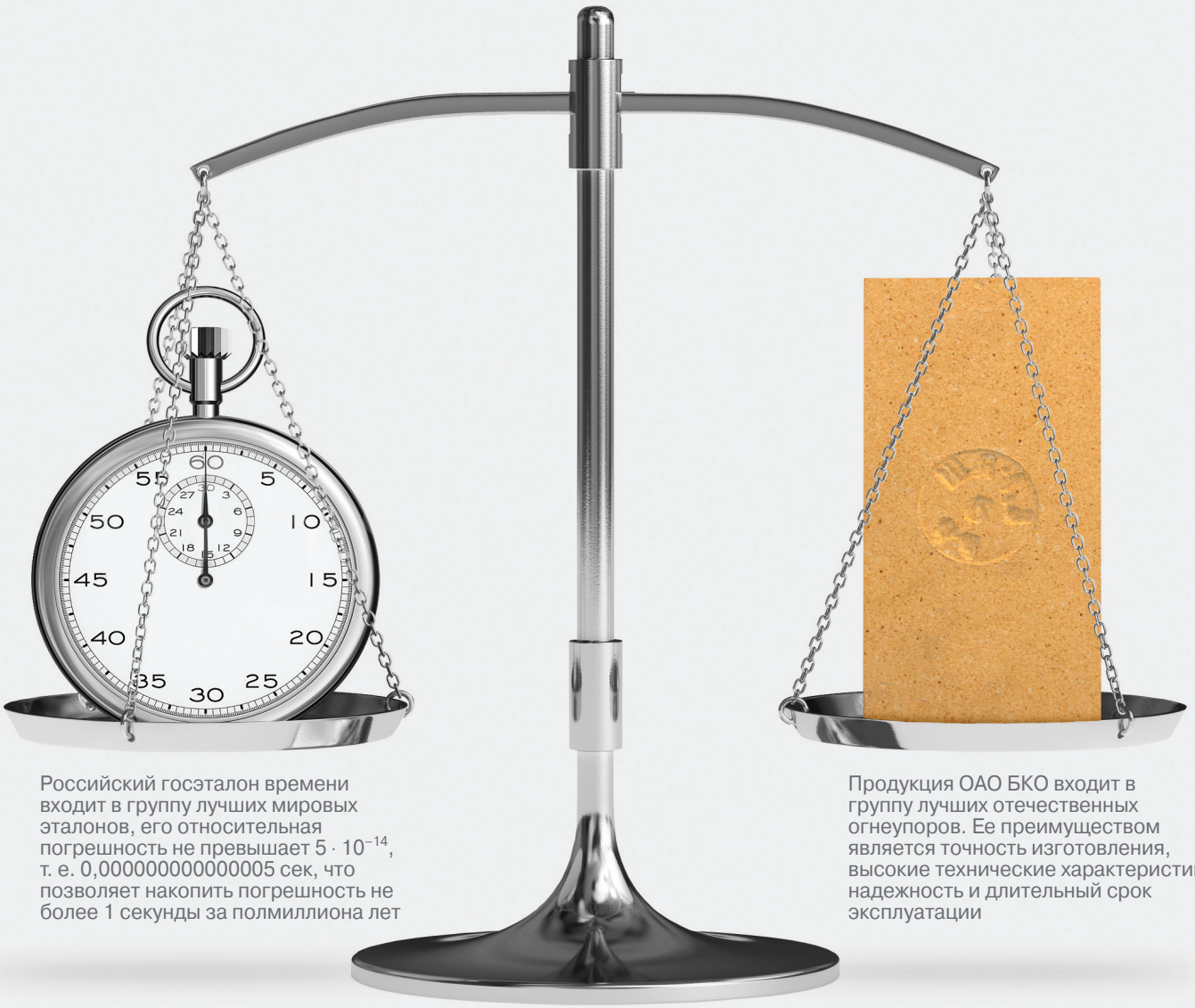
INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories 69

Abstracts 71

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



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

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

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

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

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

WWW.OAOBKO.RU

РЕКЛАМА

К. т. н. **А. В. Можжерин**[1], к. т. н. **А. П. Маргишвили**[1], к. т. н. **В. А. Мусевич**[1] (✉), к. т. н. **А. П. Дука**[1], **С. В. Ефимов**[2], к. т. н. **С. Н. Кузнецов**[2], **С. В. Симонов**[2], **С. Ю. Афанасьев**[2], **В. К. Ященко**[2]

[1] *ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия*
[2] *ООО «ОМЗ-Спецсталь», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.762.3:[621.746.329:66.043.1

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОАО БКО В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШАХ ООО «ОМЗ-СПЕЦСТАЛЬ»*

Рассмотрены результаты эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров производства ОАО БКО для рабочего слоя футеровки 150-т сталеразливочных ковшей и 120-т дуговой сталеплавильной печи ООО «ОМЗ-Спецсталь». Указаны основные тенденции развития, направленные на совершенствование технологии и оптимизацию параметров физико-химических характеристик огнеупорных материалов. Проведенный комплекс совместных мероприятий позволил повысить эффективность процессов выплавки стали, добиться снижения удельных показателей при получении единицы готового продукта при общем повышении ресурса эксплуатации футеровки металлургических агрегатов.

Ключевые слова: *ОАО БКО, ООО «ОМЗ-Спецсталь», ДСП-120, сталеразливочный ковш, комплексная поставка, рабочий слой футеровки, периклазоуглеродистые огнеупоры, ресурс эксплуатации.*

В современных условиях возросла интенсивность развития технологий внепечной обработки, повысились требования к качеству стали. Это привело к повышению температуры расплава, выдаваемого из плавильного агрегата, длительности пребывания жидкой стали в ковше, потребовало применения новых, более стойких огнеупоров. Не менее важным фактором являются высокие затраты на огнеупорные материалы, которые сильно влияют на себестоимость и конкурентоспособность производимой стали.

Боровичский комбинат огнеупоров и предприятие «ОМЗ-Спецсталь» имеют многолетние партнерские отношения в области поставок широкого спектра высококачественных огнеупоров, в том числе периклазоуглеродистых, для рабочего слоя футеровки 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ (установка внепечного рафинирования и вакуумирования) и ДСП-120 ЭСПЦ. Условия ведения сталеплавильных процессов в ОМЗ-Спецсталь отличается особой жесткостью, так как выплавляется достаточно сложный ассортимент марок специальных сталей: низкоуглеродистых, высоколегированных, роторных и т. д. При этом до 100 % плавок проходят внепечную обработку в компьютеризированных установках вакуумирования и рафинирования стали ASEA+VD/VOD. Установка VD/VOD используется для производства стали ответственного назначения — низкоуглеродистых нержавеющих марок.

Ресурс стойкости рабочего слоя футеровки металлургических агрегатов в процессе вакуумирования металла существенно снижается в отличие от эксплуатации при нормальном давлении газовой среды и прочих равных условиях. Это происходит за счет комплексного негативного воздействия на огнеупоры множества факторов: повышенной температуры эксплуатации; возрастания агрессивного воздействия шлака на футеровку огнеупора, особенно в шлаковом поясе в условиях вакуума; активации и ускорения химических реакций перерождения огнеупоров под действием расплавов шлаков; роста скорости образования и толщины обезуглероженной зоны футеровки в результате выгорания графита огнеупора; ускорения эрозии и коррозии огнеупоров за счет выделения газа CO при взаимодействии MgO огнеупора с графитом и углеродом расплава металла; возможного восстановления MgO в вакуумной среде; роста глубины пропитки расплавами шлака и металла, ускорения перерождения ошлакованной зоны и смывания ее потоками металла и шлака.

Периклазоуглеродистые изделия производства БКО для рабочего слоя футеровки стале-

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

✉
В. А. Мусевич
E-mail: vmusevich@oaobko.ru

разливочных ковшей адаптированы к особо жестким условиям эксплуатации в ОМЗ-Спецсталь. Изделия имеют специально подобранные рецептуру и состав, набор добавок, повышающих как сопротивление к выгоранию углеродистой составляющей, так и противостояние к механическим и эрозионным воздействиям в процессе эксплуатации, обеспечивают необходимую стойкость футеровки (в среднем не менее 26 плавок) и гарантируемые обязательства. Для уменьшения себестоимости продукции предприятием «ОМЗ-Спецсталь» поставлена задача по совершенствованию конструкции рабочего слоя футеровки 150-т ковшей. Для разработки нового дизайна рабочего слоя футеровки 150-т ковша УВРВ был проведен анализ существующей ситуации, выявлены основные причины, негативно влияющие на стойкость и удельный расход элементов рабочего слоя футеровки 150-т сталеразливочных ковшей (рис. 1). Для описания характера износа огнеупоров и подробного анализа существующих особенностей параметров сталеплавильного процесса составляли топографии износа рабочего слоя серийных футеровок 150-т ковшей УВРВ (рис. 2).

Специалистами обоих предприятий осуществляется непрерывная совместная работа, касающаяся улучшения дизайна кладки сталеразливочных ковшей, снижения удельного расхода огнеупорных материалов в рабочем слое футеровки; увеличения стойкости рабочего слоя футеровки; обеспечения безаварийной работы агрегата; обеспечения сбалансированного равномерного износа огнеупорных материалов по всем зонам рабочего слоя футеровки (шлаковый пояс, стены, дно). Общими усилиями внедрен модернизированный дизайн футеровки, позволивший минимизировать воздействие отрицательных факторов, в том числе за счет улучшения качества периклазоуглеродистых изделий и максимальной их адаптации к существующим

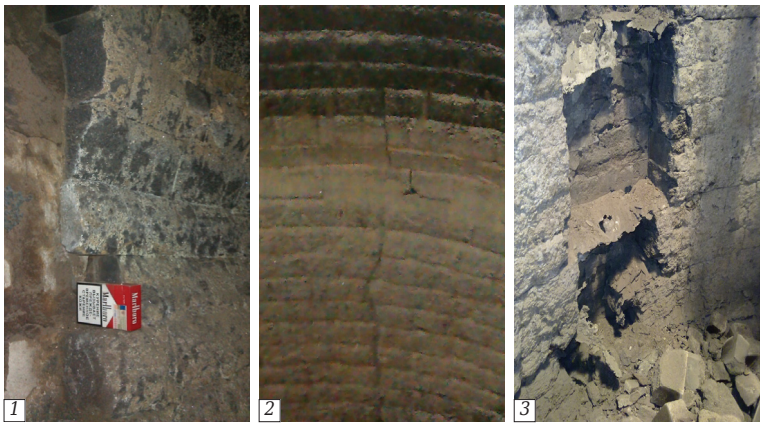


Рис. 1. Особенности износа и разрушения рабочего слоя футеровки 150-т сталеразливочного ковша: *1* — неравномерный износ; *2* — образование вертикальных трещин; *3* — проникновение металла между рядами кладки

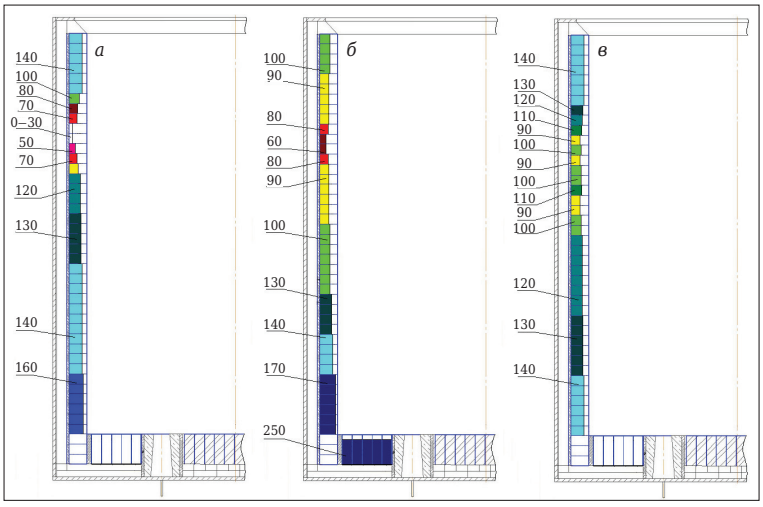


Рис. 2. Топография износа рабочего слоя рядовых футеровок сталеразливочных ковшей: *а* — ковш № 16 (18 плавок); *б* — ковш № 18 (26 плавок); *в* — ковш № 19 (29 плавок); износ указан в мм

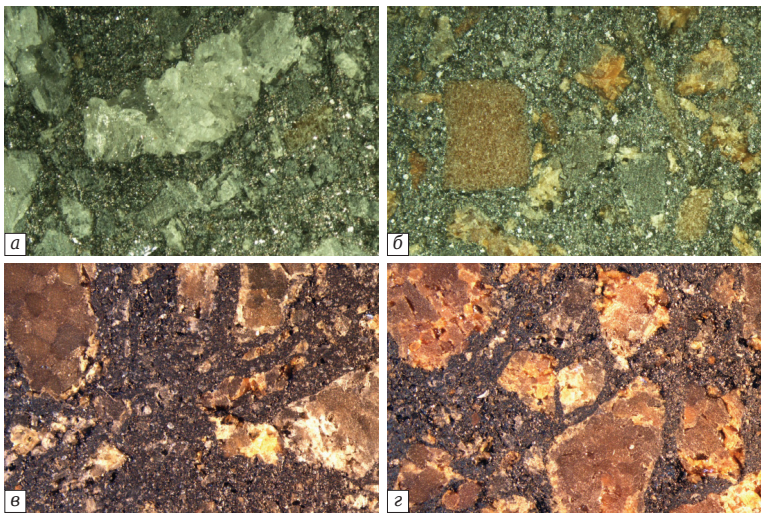


Рис. 3. Микроструктура периклазоуглеродистых изделий улучшенного качества: *а* — ПУ-6 (шлаковый пояс); *б* — ПУ-4AS (зона стен металла); *в* — ПУ-4 (периферия дна); *г* — ПУ-4К («бойная» зона дна)

Эффект от внедрения инновации

Рабочий слой футеровки	Стойкость, плавки	Удельный расход огнеупоров, кг/т стали
Оптимизированная схема	34,5	8,07
Стандартная схема	> 26,0	10,06

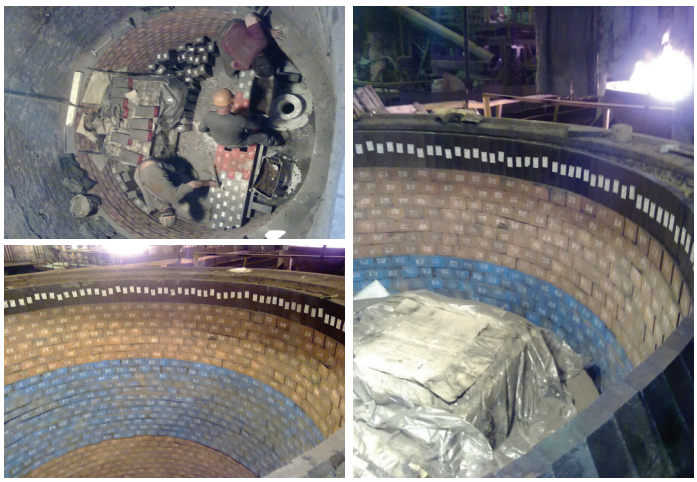


Рис. 4. Сборка сталеразливочного ковша

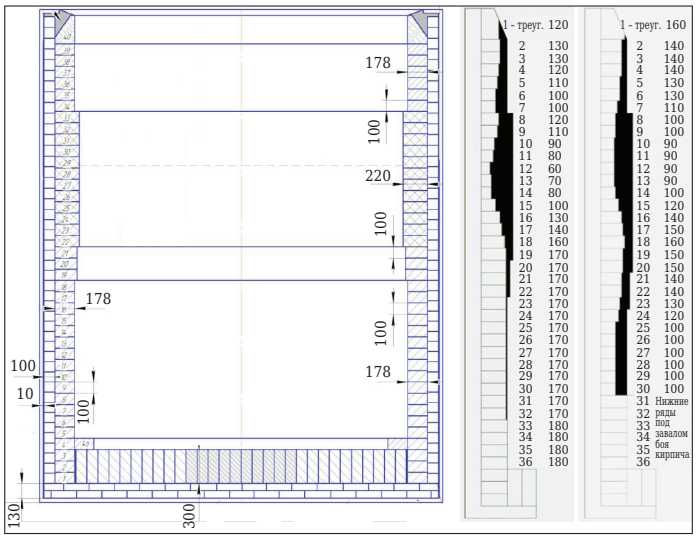


Рис. 5. Итог оптимизации дизайна кладки 150-т сталеразливочного ковша: *а* — оптимизированная схема футеровки; *б*, *в* — топография износа оптимизированной схемы футеровки ковша № 17 после 31 плавки (*б*) и ковша № 16 после 38 плавок (*в*). Оба ковша с утолщенным шлаковым поясом. Справа — остаточная толщина футеровки, мм

условиям эксплуатации. Микроструктура улучшенных изделий показана на рис. 3. Согласно усовершенствованной схеме кладки проведена апробация экспериментальных комплектов футеровки. На рис. 4 показана сборка рабочего слоя футеровки сталеразливочного ковша.

Таким образом, разработана и внедрена новая оптимизированная конструкция рабочего слоя футеровки 150-т ковша УВРВ, по результатам апробации которой получены положительные результаты. Средняя стойкость опытной футеровки на 33 % выше средней стойкости серийных периклазоуглеродистых изделий по действующему (стандартному) дизайну (рис. 5). Кроме того, внедрение усовершенствованной схемы футеровки позволило снизить удельный расход огнеупоров (кг/т стали) на 20 % (см. таблицу). Достигнут сбалансированный равномерный износ огнеупорных материалов по всем зонам рабочего слоя футеровки.

Следующие шаги совместной деятельности обоих предприятий — поэтапный переход на оптимизированный дизайн кладки и внедрение комплекта огнеупорных изделий для промежуточного ремонта рабочего слоя футеровки. В настоящее время экспериментальные футеровки по вновь разработанному дизайну проходят апробацию на ОМЗ-Спецсталь.

31 марта 2014 г. остановлена на плановый текущий ремонт ДСП-120. Рабочий слой футеровки стен и шлакового пояса печи был выполнен периклазоуглеродистыми изделиями БКО. Стойкость за кампанию составила 212 плавок при гарантии не менее 200 плавок. В настоящее время анализируется топография износа рабочего слоя футеровки, выявляется полный возможный ресурс эксплуатации изделий. Достигнутый показатель стойкости футеровки ДСП-120 в условиях жесткого и нестабильного режима эксплуатации является положительным результатом.

Применение улучшенных периклазоуглеродистых изделий, обладающих оптимизированными техническими характеристиками за счет использования сырьевых компонентов наивысшего качества и комплекса антиокислительных добавок, позволяет БКО и ОМЗ-Спецсталь добиваться высоких показателей стойкости рабочего слоя футеровки тепловых агрегатов (сталеразливочных ковшей и ДСП-120), повышать экономическую эффективность функционирования ЭСПЦ. ■

Получено 23.06.14
© А. В. Можжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич, А. П. Дука, С. В. Ефимов, С. Н. Кузнецов, С. В. Симонов, С. Ю. Афанасьев, В. К. Ященко, 2014 г.

К. А. Калугин (✉), М. П. Мишутин

Представительство компании «PROMAT GmbH», Москва, Россия

УДК 666.76.043.2-127

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ И БЕЗОПАСНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ИННОВАЦИОННЫХ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПАНИИ «PROMAT»

Огонь не уничтожает, он закаляет...
Оскар Уайльд

Описаны инновационные микропористые теплоизоляционные материалы, выпускаемые компанией «PROMAT». На примерах расчета теплового баланса доказана эффективность их применения в футеровке различных тепловых агрегатов.

Ключевые слова: *компания «PROMAT», микропористые материалы, теплоизоляция, пирогенный кремнезем.*

Высокотемпературные микропористые материалы играют важную роль в процессах обработки и производства металла. Благодаря проводимым испытаниям и постоянному совершенствованию предел температур установился на отметке 1200 °С, а экологичность отвечает всем санитарно-эпидемиологическим нормам Европы и Азии.

В настоящее время компания «PROMAT» является единственным в мире производителем микропористых теплоизоляционных материалов на основе пирогенного кремнезема ($SiCl_4 + 2H_2 + O_2$), которые характеризуются высокой температурой применения и оптимальными показателями стойкости при проведении высокотехнологичных процессов. Главным достоинством этих инновационных материалов является предельно низкий коэффициент теплопроводности, благодаря которому достигается максимальная энергоэффективность технологического агрегата. Как известно, теплопроводность какого-либо элемента представляет собой сумму теплопроводностей в твердой фазе, газовой фазе и теплового излучения. Теплопроводность в твердой фазе и тепловое излучение связаны между собой колебательной способностью передачи тепла от одной частицы к другой. Упругое квантовое рассеивание частиц пирогенного кремнезема с образованием амплитуды рассеивания доказывает уравнение Шредингера (рис. 1).

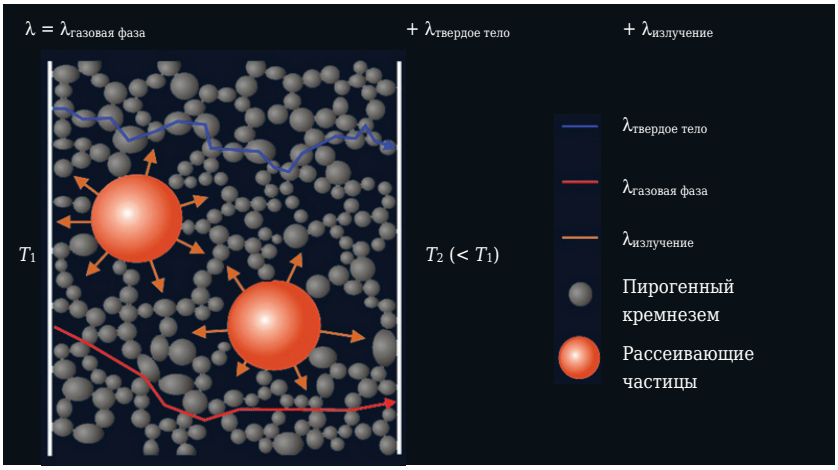


Рис. 1. Физика процесса теплопроводности по уравнению Шредингера

Материалы компании «PROMAT» эволюционировали и применялись в странах ближнего и дальнего зарубежья в течение 65 лет. За этот долгий промежуток времени теплоизоляция компании «PROMAT» успешно эксплуатировалась не только в сталеразливочных и промежуточных ковшах, чугуновозах, но и практически во всех отраслях современной промышленности.

Как и любой европейский высокотехнологичный продукт, микропористые изоляцион-

✉
К. А. Калугин
E-mail: kirill.kalugin@promat.ru

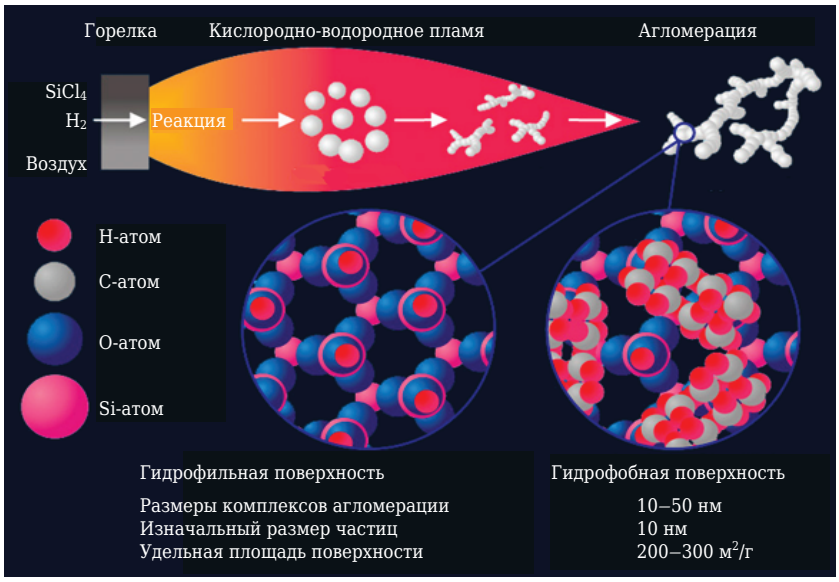


Рис. 2. Получение пирогенного кремнезема, являющегося неотъемлемой частью материалов компании MICROTHERM

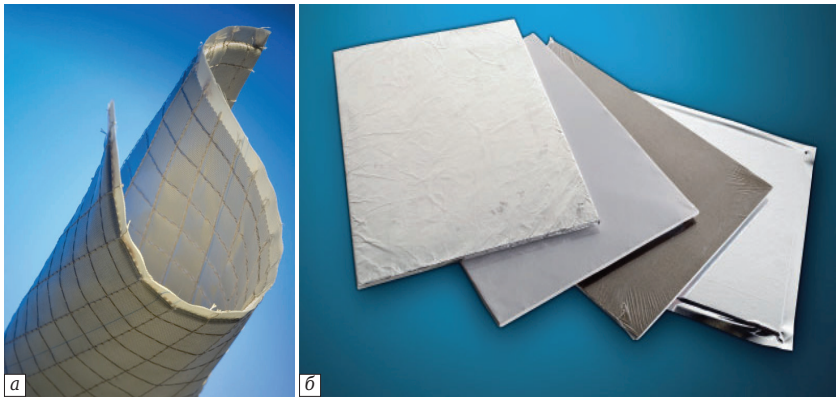


Рис. 3. Микропористые панели MICROTHERMOVER-STITCHED (*а*) плиты STEELFLEX (*б*)

ные материалы MICROTHERM позволяют сократить затраты на энергию технологического процесса. Предельно низкая теплопроводность материалов существенно влияет на продолжительное сохранение тепла в тепловых агрегатах. При правильном обращении и хранении этот материал не будет нуждаться в техническом обслуживании и обеспечит повышение стойкости футеровки теплового агрегата. Это достигается путем увеличения тепловых мостов и сокращения пустот до размеров меньших, чем молекулы воздуха, благодаря чему проводимое тепло задерживается намного дольше, чем в обычном изоляционном материале (рис. 2). Теплоизоляционные изделия компании «PROMAT» покрыты различными видами защитных оболочек, благодаря которым они применяются практически в любом промышленном оборудовании и специально разработаны для различных видов технологических процессов и вариантов футеровки. Среди защитных оболочек к выбору заказчика доступно покрытие из стеклоткани, слюды, алюминиевой фольги, фольги, обработанной в легком вакууме, и полиэтиленовой пленки. Изделия являются абсолютно экологически чистыми и безопасными для здоровья человека и окружающей среды (рис. 3, *а*). Безвредность всего спектра материалов компании «PROMAT» подтверждают экспертные заключения и паспорта безопасности. Материалы сертифицированы по международным стандартам ISO 9001:2008, ISO 14001:2004 и отвечают регламентам, директивам и требованиям европейских ассоциаций по технической безопасности.

По требованию клиента техническими специалистами компании «PROMAT» был рассчитан тепловой баланс нагревательной печи. Результаты показали сокращение энергетических затрат, что весьма впечатлило заказчика.

Эффективность применения теплоизоляции «PROMAT» в нагревательных печах

Экономия энергии от охлаждающей воды

Тепловые потери за год: 200,928 (МДж) × × 104,2 (т/ч) · 24 ч · 1 год (300 дней)

- Итого: 150744222,72 МДж/год
- Теплота сгорания мазута 39,1 МДж/л
- Стоимость мазута 0,5 EUR/л

150744222,72 (МДж/год)/39,1 (МДж/л) · 0,5 EUR/л

Итого: 1929675,48 EUR в год.

За счет применения высокотемпературных микропористых материалов компании «PROMAT» в промежуточных и сталеразливочных ковшах крупнейшего европейского сталелитейного завода удалось добиться следующих результатов:

в промежуточных ковшах:

- снижения температуры кожуха («горячая» стенка) на 110 °C;

• более равномерного распределения температуры огнеупорных материалов («холодная» стенка) до 131 °С;

в сталеразливочных ковшах:

• сокращения времени на плавку в агрегате печь-ковш до 2,4 мин/плавку;

• сокращения потребляемой энергии в агрегате печь-ковш на 11,7 %;

• снижения температуры кожуха на 62 °С;

• снижения температуры перегрева стали на 3 °С;

• снижения тепловых потерь в агрегате печь-ковш/промежуточный ковш на 2,7 °С;

в чугуновозах:

• большего времени выдержки и расстояния перемещения;

• уменьшения тепловых потерь на повторное нагревание огнеупоров в процессе выпуска расплавленного чугуна;

• повышения стойкости агрегата при отсутствии замены арматурного слоя футеровки (до 50 лет).

Помимо вышеупомянутых достоинств микропористая теплоизоляция позволяет добиться повышения полезного объема промышленного агрегата, благодаря чему увеличивается выход годного металла. Это достигается путем сокращения толщины теплоизоляционного слоя. Оптимальная толщина микропористых плит STEELFLEX (рис. 3, *б*) составляет всего 5 мм. Десятки форматов, легкость в установке и неприхотливость материалов при соблюдении регламентов и рекомендаций по инсталляции компании «PROMAT» уменьшают затраты на проведение капитальных и текущих ремонтов и, соответственно, на заработную плату мастеров и монтажников.

Инновационные решения по теплоизоляции благодаря испытаниям и лабораторным исследованиям позволяют компании «PROMAT» совершенствоваться с каждым днем. Для достижения постоянного роста развивающийся бизнес должен быстро реагировать на тенденции энергоснабжения и существующие проблемы окружающей среды. Компания «PROMAT» обеспечивает полное соответствие с ожиданиями и предпочтениями своих клиентов.

Цель компании «PROMAT» — формировать индивидуальный подход и доверительное партнерство, основанное на стремлении вместе развиваться. Следует помнить, что горечь от использования некачественной теплоизоляции длится дольше, чем радость от низкой цены. ■

Получено 14.07.14
© К. А. Калугин, М. П. Мишутин, 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

РЕКЛАМА

УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Достоинства применения в стальковшах:
- Обладает теплопроводностью в 5 раз меньшей любых известных теплоизоляционных материалов;
- Не выгорает и не даёт усадку на всём интервале применения;
- Постоянство теплофизических свойств на всём интервале работы стальковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будут одинаковые;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём стальковша;
- Значительно снижает температуру оболочки стальковша;
- 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 крепёжные 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.

А. А. Коростелёв[1], к. т. н. **Н. С. Съёмщиков**[1] (✉), **А. А. Чернышев**[1], **С. Ю. Домова**[2], **М. Ю. Иванов**[2], к. т. н. **К. Н. Бельмаз**[3]

[1] *ООО «ВПО Сталь», Москва, Россия*
[2] *ОАО «Таганрогский металлургический завод», г. Таганрог Ростовской обл., Россия*
[3] *Компания «Corwintec Europe Ltd», г. Далянь, Китай*

УДК 666.76:669.18.046.518

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ РАЗРАБОТОК КОМПАНИИ «CORWINTEC EUROPE LTD» ДЛЯ РАЗЛИВКИ СТАЛИ В ОАО «ТАГАНРОГСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД»*

Приведены результаты опробования новой продукции компании «Corwintec Europe Ltd» на Таганрогском металлургическом заводе: прямоточных погружаемых стаканов, труб для защиты струи металла, системы стопор – стакан-дозатор, огнеупорных изделий для шиберных затворов сталеразливочных ковшей. Даны характеристики изделий. Отмечено, что применение новых изделий позволяет сократить удельные затраты на огнеупоры.

Ключевые слова: *компания «Corwintec Europe Ltd», компания «ВПО Сталь», ТАГМЕТ, прямоточный погружаемый стакан, труба для защиты струи металла, система стопор – стакан-дозатор, огнеупорные изделия для шиберных затворов сталеразливочных ковшей.*

В настоящее время на металлургических предприятиях России проводятся работы, направленные на повышение качества металла и снижение удельных затрат на огнеупорные материалы. Компании «ВПО Сталь» и «Corwintec Europe Ltd» («Corwintec»), Китай, совместно с ведущими институтами России и Китая продолжают активную работу в области разработки, производства и обеспечения заводов России качественными огнеупорными материалами, соответствующими самым жестким требованиям потребителя.

В 2013–2014 гг. на Таганрогском металлургическом заводе (ТАГМЕТ) были проведены испытания изделий компании «Corwintec» для разливки стали. В настоящее время эти изделия эксплуатируются на ТАГМЕТе.

Прямоточный погружаемый стакан «холодного» старта

Следует отметить успешное опробование прямоточных погружаемых стаканов «холодного» старта 28-т промежуточного ковша МНЛЗ. На ТАГМЕТе используется 5-ручьевая радиальная МНЛЗ для разливки круглой заготовки диаметром 210–300 мм трубных марок сталей. Средняя серийность составляет 6–10 сталеразливочных ковшей (810–1350 т). Для передачи металла из промежуточного ковша в кристаллизатор используют корундографитовые погружаемые стаканы, требующие перед разливкой предварительного разогрева до температуры 1000 °С.

В январе – феврале 2014 г. на ТАГМЕТе была составлена программа испытаний прямоточных погружаемых стаканов «холодного» старта при запуске ручьев на МНЛЗ. Предложенный компанией «ВПО Сталь» вариант погружаемых стаканов позволяет обеспечить безаварийную эксплуатацию МНЛЗ (запуск резервных ручьев и замену изношенных погружаемых стаканов при разливке серии), а также оптимизировать затраты на серийно применяемые погружаемые стаканы за счет исключения разогрева резервных стаканов. Отличительная особенность стаканов «холодного» старта — специальная пористая внутренняя структура материала стакана, которая благодаря низкой теплопроводности не позволяет замерзать потоку металла при запуске МНЛЗ и обеспечивает сохранение формы стакана без трещин, зарастаний и повышенного износа материала. Внешний вид и габариты стакана «холодного» старта не отличаются от серийно применяемых погружаемых стаканов (рис. 1).

Испытания погружаемых стаканов «холодного» старта выполняли в несколько этапов. Поскольку испытания проходили в зимний период, существовала вероятность возможного насыщения изделия влагой при хранении и

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

✉
Н. С. Съёмщиков
E-mail: sns@ifto.ru

Рис. 1. Прямоточный погружаемый стакан «холодного» старта компании «Corwintec»

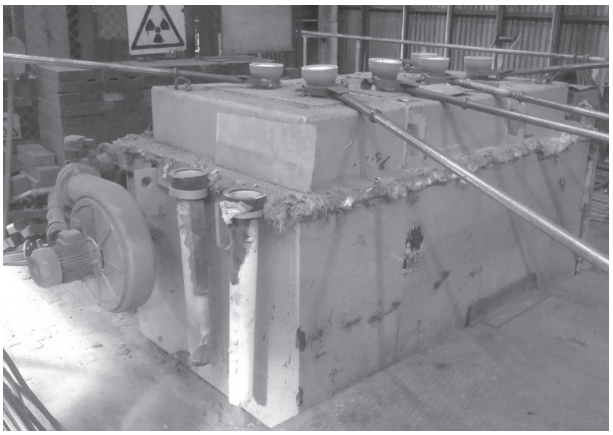


Рис. 2. Камин для разогрева погружаемых стаканов

транспортировке. На первом этапе испытаний опытный погружаемый стакан предварительно сушили в стационарной газовой печи разогрева стаканов (камине) в течение 5 мин (рис. 2), а затем помещали на специальное крепление рядом с камином и через 30 мин одновременно с серийно применяемыми стаканами устанавливали на ручей промежуточного ковша. После заполнения промежуточного ковша температура металла в нем при первом замере составила 1571 °С. Перегрев металла над температурой ликвидуса составил 55 °С. Марка разливаемой стали — 09Г2С. По окончании разливки серии из трех сталеразливочных ковшей был проведен сравнительный анализ опытного стакана и серийно применяемого. Скорость износа опытного стакана в шлаковом поясе была аналогична скорости износа серийно применяемого (рис. 3). Остаточная толщина огнеупора в шлаковом поясе стакана «холодного» старта после серии из трех плавок составила 18 мм. Первоначальная толщина 20 мм. Скорость износа 0,7 мм/плавку. Замечаний по эксплуатации опытного стакана «холодного» старта в процессе разливки серии не отмечено.

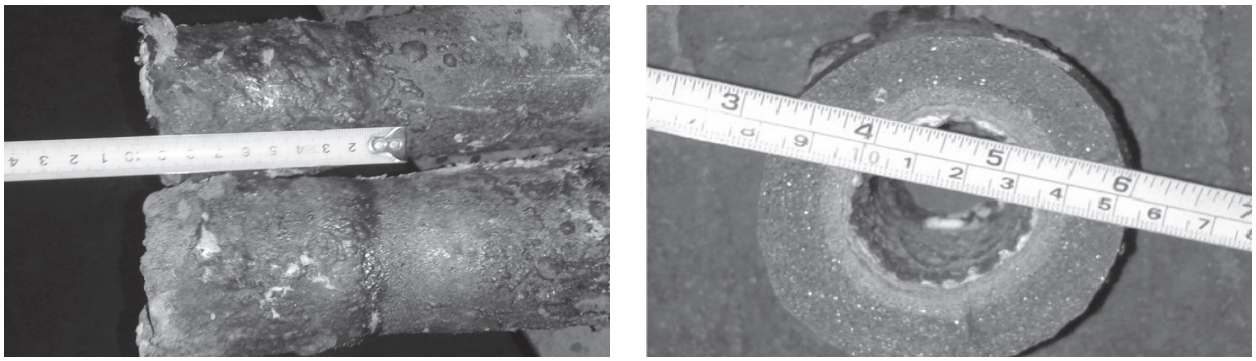


Рис. 3. Износ погружаемых стаканов после эксплуатации: слева сверху — опытный стакан «холодного» старта; слева снизу — серийно применяемый стакан; справа — остаточная толщина огнеупора стакана «холодного» старта (18 мм)

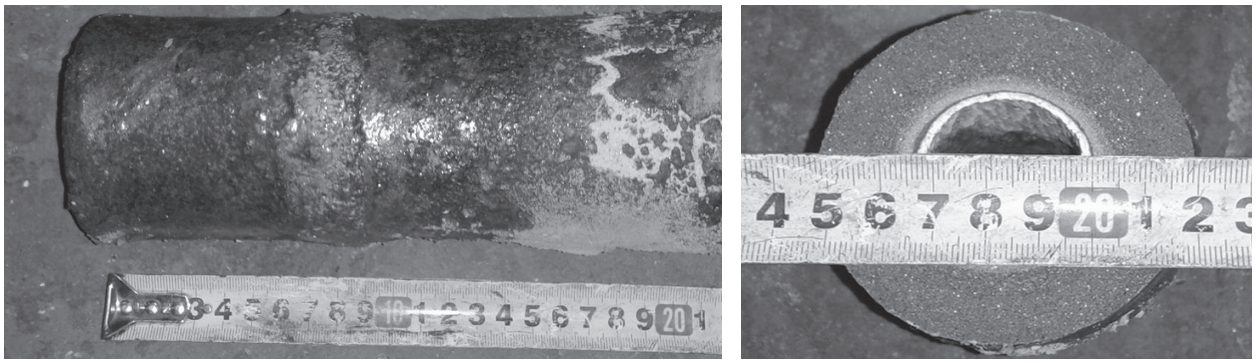


Рис. 4. Погружаемый стакан «холодного» старта после разливки одного сталеразливочного ковша (слева) и остаточная толщина шлакового пояса стакана (справа)

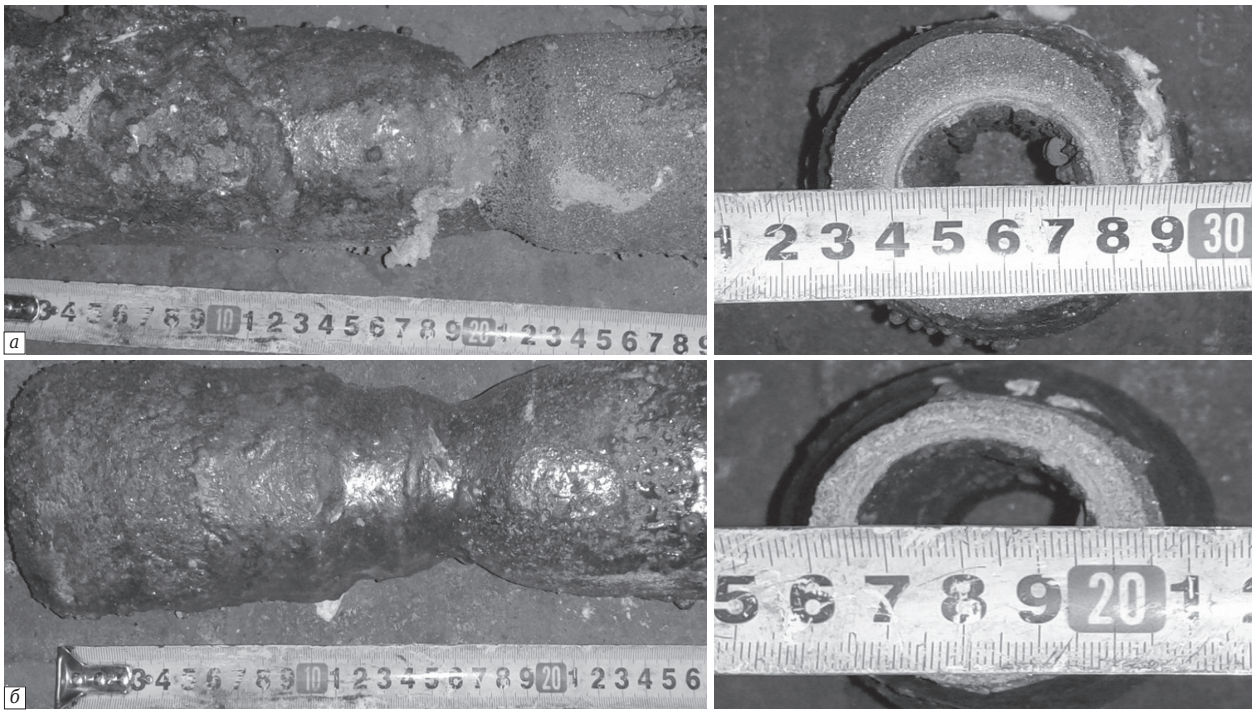


Рис. 5. Погружаемый стакан «холодного» старта (*а*) и серийно применяемый (*б*) после разливки серии из 6 сталеразливочных ковшей

Рис. 6. Труба для защиты струи металла в изолирующем фетре

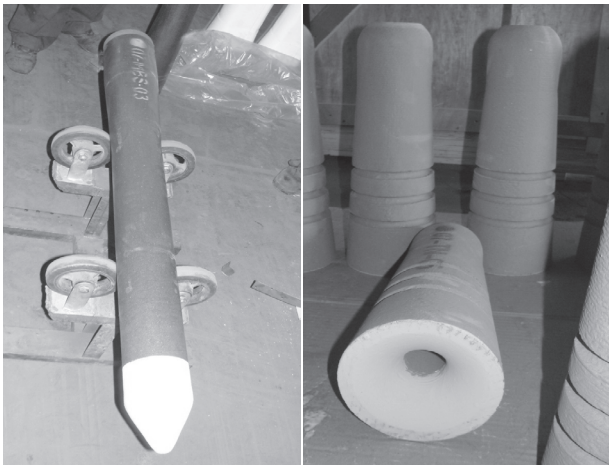


Рис. 7. Стопор и стакан-дозатор компании «Corwintec»

На втором этапе опробовали опытный стакан без предварительной сушки в камине. Стакан устанавливали перед разливкой последнего сталеразливочного ковша в серии. Марка разливаемой стали — 13ХФА. Перегрев над температурой ликвидуса составил 20 °С. Опытный ручей находился в резерве. После запуска ручья наблюдался равномерный нагрев стакана. Заглубление стакана в кристаллизаторе составило 100 мм. После разливки одной плавки (одного сталеразливочного ковша) износ шлакового пояса стакана был незначительным; остаточная толщина 19,5 мм (рис. 4). Скорость износа 0,5 мм/плавку.

На третьем этапе испытаний опытный погружаемый стакан устанавливали на всю серию (6 сталеразливочных ковшей) и сравнивали с серийно применяемым. Температура металла в промежуточном ковше при первом замере составила 1535 °С. Перегрев металла над температурой ликвидуса 29 °С. Марка разливаемой стали — 22ХГ2А. Остаточная толщина опытного и серийного погружаемых стаканов была на одном уровне — от 7 до 11 мм (рис. 5).

Таким образом, использование стаканов «холодного» старта компании «Corwintec» дает возможность обеспечить безаварийный внеплановый запуск МНЛЗ. Наличие таких изделий на предприятии позволяет отказаться от резерви-

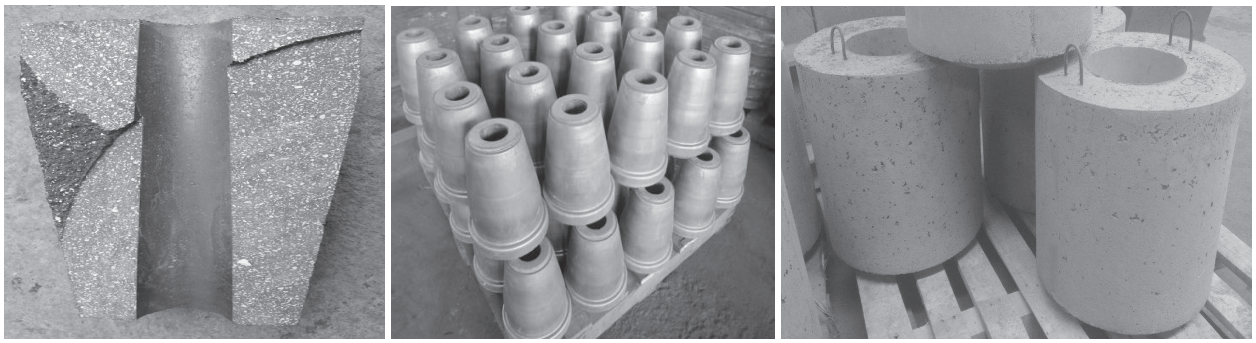


Рис. 8. Ковшевой стакан, стаканы-коллекторы и шиберный блок компании «Corwintec»

рования стаканов и тем самым ощутимо снизить удельные затраты на огнеупорные материалы.

Труба для защиты струи металла

Вторая работа была связана с необходимостью повышения стойкости трубы для защиты струи металла. На ТАГМЕТе регулярно разливают марки стали с повышенным содержанием кальция (до 60 ppm), что негативно влияет на стойкость трубы для защиты струи металла. Ранее были отмечены случаи прогаров в горловине трубы и случаи растрескиваний в теле трубы, которые связаны с задержками при замене сталеразливочного ковша в серии.

Технологами компании «ВПО Сталь» совместно с ТАГМЕТом после изучения этого вопроса был предложен ряд решений. Одно из решений — усиление горловины трубы для защиты струи металла путем изменения ее геометрических размеров и повышения качества материала. Было принято решение также об использовании в районе шлакового пояса трубы материала повышенного качества для увеличения ее стойкости (см. рис. 5, *б*). Применение изолирующего фетра (рис. 6) по всей высоте изделия позволило снизить его чувствительность к температурным перепадам и избежать растрескиваний трубы, вызванных межплавочными задержками. После проведенных мероприятий стойкость защитной трубы компании «Corwintec» обеспечивает разливку на МНЛЗ серии из 10 сталеразливочных ковшей (до 10 ч).

Система стопор – стакан-дозатор

В связи с необходимостью проводить разливку на МНЛЗ не на всех ручьях, а только на некоторых была поставлена задача обеспечить возможность открытия ручья на любой плавке в серии. Необходимость использования резервных ручьев для дальнейшего их открытия может быть вызвана технологическими особенностями оборота сталеразливочных ковшей.

Эта задача была решена подбором соответствующих материалов для яблока стопора и воронки стакана-дозатора (рис. 7) и применением новых высокотемпературных глазурей, что обеспечило возможность открытия ручья на любой плавке в серии без отрыва яблока стопора или его приваривания к стакану-дозатору. В результате этого появилась возможность планировать длительность и серийность разливки.

Огнеупорные изделия для шиберного затвора сталеразливочного ковша

Благодаря освоенной технологии изготовления корундографитовых изделий, которая включает изготовление ковшевых стаканов, стаканов-коллекторов и шиберных блоков (рис. 8), удалось увеличить стойкость этих изделий и снизить удельные затраты. Добавка оксида хрома в шиберный блок на основе корунда, изготовленный вибролитьем, позволила также повысить его стойкость.

На ТАГМЕТе с начала 2013 г. и по настоящее время для шиберного затвора сталеразливочного ковша используют продукцию компании «Corwintec». В процессе эксплуатации шиберной керамики отмечен ее равномерный износ по всему сталевыпускному отверстию огнеупора. Стойкость стакана-коллектора в условиях эксплуатации на ТАГМЕТе удалось поднять с 3 до 4 плавок, а ковшевого стакана — с 8 до 15 плавок.

В настоящее время работы по снижению удельных затрат на огнеупоры продолжаются. Компания «ВПО Сталь» обладает полным спектром огнеупоров для разливки стали как из сталеразливочного ковша, так и из промежуточного. Применение изделий, разработанных компанией, позволяет снизить удельные затраты на огнеупоры. ■

Получено 14.04.14
© А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков, А. А. Чернышев, С. Ю. Домова, М. Ю. Иванов, К. Н. Бельмаз, 2014 г.

Е. А. Кондратьев[1] (✉), **М. А. Валиулина**[2]

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

[2] *ООО ПКФ «Огнеупорный бетон», г. Богданович Свердловской обл., Россия*

УДК 666.76-492.2.001.8

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ, ВЫПУСКАЕМЫХ В БОГДАНОВИЧСКОМ ОАО «ОГНЕУПОРЫ»

Приведен ассортимент неформованных огнеупоров, выпускаемых в Богдановичском ОАО «Огнеупоры» по прогрессивной технологии. Представлены характеристики некоторых видов продукции. Указаны основные виды деятельности предприятия, направленные на совершенствование технологии и тесное взаимодействие с потребителем.

Ключевые слова: *Богдановичское ОАО «Огнеупоры», неформованные огнеупоры, шпинелеобразующие и шпинелесодержащие бетоны, «бойные» плиты, гнездовые блоки, трубы ОРС, торкретбетон, инжиниринговое сопровождение.*

Богдановичское ОАО «Огнеупоры» — уникальный производственный комплекс по добыче огнеупорного сырья и выпуску огнеупорных изделий и материалов, обладающий мощным техническим и интеллектуальным потенциалом. Техническая политика предприятия направлена на внедрение новых экономичных и ресурсосберегающих технологий, модернизацию производства, повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции.

В последние годы металлурги в связи с внедрением прогрессивных металлургических процессов начали предъявлять повышенные требования к огнеупорной продукции. Поэтому на предприятии приступили к освоению производства новых видов огнеупоров: высокоглиноземистых, корундографитовых, шпинелесодержащих и др. Расширен ассортимент мертелей — от шамотных до корундовых; совершенствуется технология производства плавленых материалов. На предприятии внедряются новые технологии получения корундографитовых изделий для МНЛЗ; расширяется их ассортимент.

В состав постоянной продукции предприятия входят все современные элементы промежуточного ковша (турбостопы, «бойные» плиты, перегородки, пороги), позволяющие обеспечивать необходимую чистоту стали по неметаллическим включениям. В настоящее время предприятие приступило к производству магнезиальных и алюмосодержащих флюсов; проводятся исследовательские работы, направленные на разработку теплоизолирующих смесей.

Современный рынок и модернизация производства требуют применения неформованных видов огнеупоров, которые позволяют снизить затраты на производство, расход материалов, улучшить качество выпускаемой стали. Для обновления и расширения ассортимента выпускаемой продукции на базе ОАО «Огнеупорный бетон» был создан участок производства

✉
Е. А. Кондратьев
E-mail: mv@hebo.ru

Таблица 1. **Характеристики шпинелеобразующих и шпинелесодержащих бетонов**

Показатели	Шпинелеобразующий бетон СБТВ-3	Шпинелесодержащий бетон СБТВ-1
Массовая доля, %:		
Al_2O_3, не менее	93	93
Fe_2O_3, не более	0,5	0,2
CaO, не более	2,5	2,0
Крупность зерна, мм	<10	<6
Кажущаяся плотность, г/см^3, не менее, после термообработки при 1500 °С	2,9	3,0
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее, после термообработки при температуре, °С:		
110	50	45
1500	120	150

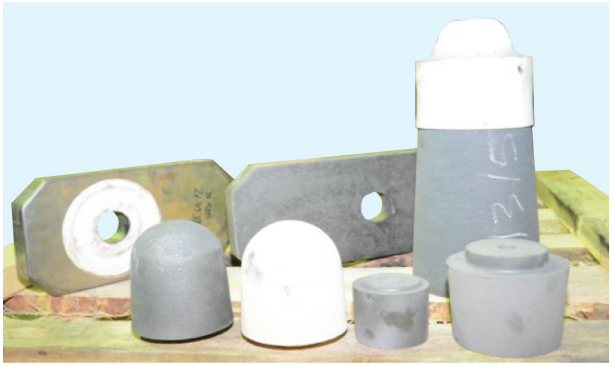
тиксотропных масс; важнейшее направление — выпуск шпинелеобразующих и шпинелесодержащих смесей. Служебные свойства шпинелеобразующих и шпинелесодержащих бетонов (табл. 1) сильно различаются. Шпинелеобразующие бетоны обладают высокой химической стойкостью. Бетоны, содержащие предварительно синтезированную шпинель, имеют высокие прочностные характеристики, повышенную стойкость к коррозии и пропитке. В настоящее время производственный участок имеет возможность по бетонной технологии отливать изделия сложных форм и размеров как крупногабаритных, так и мелкогабаритных, а с применением разработанных бетонных масс и смесей проводить футеровочные работы.

Одним из видов крупногабаритных изделий, выпускаемых на предприятии, являются «бойные» плиты для сталеразливочных ковшей. Основанием для выпуска «бойных» плит послужило отсутствие возможности сушки и термообработки монолитной бетонной футеровки в условиях заказчика. «Бойные» плиты и гнездовые блоки при эксплуатации подвергаются сильному эрозионному воздействию и поэтому изготавливаются из материалов, обладающих повышенной прочностью при высоких температурах.

Трубы ОРС

Для обеспечения качества металла, удовлетворяющего современным требованиям, необходимо получать высокую чистоту металла по оксидным неметаллическим включениям, что, в свою очередь, достигается применением глубокого раскисления металла и удержанием необходимого уровня его окисленности на всех последующих этапах передела и разливки.

«Бойная» плита



Шиберные плиты и корундографитовые изделия

Для защиты струи металла при его выпуске из сталеразливочного ковша в промежуточный служат трубы ОРС. Их изготавливают из смеси марки СБКБ-С, состоящей из боксита с добавкой карбидкремниевого заполнителя и углерода. Присутствие графита в огнеупоре придает ему необходимую стойкость к растрескиванию. Благодаря несмачиваемости графита обеспечивается устойчивость огнеупора к воздействиям жидкой стали и шлака. Характеристика смеси СБКБ-С приведена ниже.

Массовая доля, %:

Al_2O_3, не менее	50
SiC, не менее	20

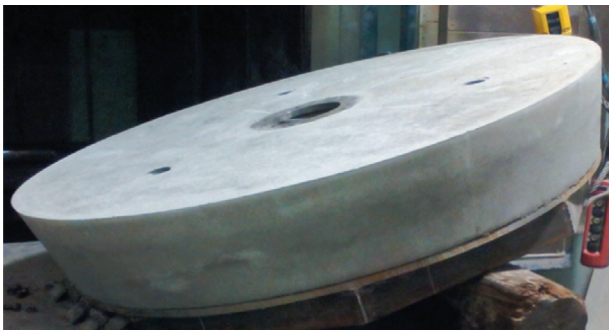
Таблица 2. **Характеристика торкрет-масс для футеровки промежуточных ковшей**

Показатели	МТМ-М25М	МТМ-М24М
Массовая доля, %:		
SiO_2, не более	5,4	20
MgO, не менее	87	74
Крупность зерна, мм	0–1	0–1
C, не менее		2,5
Fe_2O_3, не более		2,5
CaO, не более		2,5
Крупность зерна, мм		0–6
Кажущаяся плотность, г/см^3, не менее, после термообработки при 1100 °С		2,4
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее, после термообработки при 1100 °С		45

По просьбе потребителя ОАО «Сиблитмаш» разработан дизайн-проект и произведен выпуск опытной партии блочного изделия — свода ДСП. Свод успешно эксплуатируется на дуговой печи предприятия. Введение в состав смесей различных реологических добавок позволяет значительно уменьшить водопотребность бетонных смесей и улучшить их подвижность, удобоукладываемость, регулировать сроки схватывания и твердения. Использование неформованных масс позволяет формировать плотную, прочную и термостойкую структуру футеровки и изделий, отличающихся от обычных прессованных изделий лучшими термомеханическими свойствами.

Освоен выпуск и внедрена технология производства торкрет-бетонов для защиты металлоконструкции высокотемпературных агрегатов. Совершенствование металлургических процессов приводит к повышению спроса на современные огнеупорные материалы для футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ. Подбор рационального состава торкрет-масс для изготовления рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей (табл. 2) позволил значительно снизить удельные затраты на подготовку и эксплуатацию промежуточных ковшей. Скорость износа торкрет-слоя, изготовленного из торкрет-массы МТМ-М24М, позволила в процессе службы достичь серийности до 16 плавок через один промежуточный ковш.

Ассортимент выпускаемой продукции постоянно расширяется. Одна из последних разработок — высокоглиноземистая низкоцементная универсальная смесь марки СБТВ-4 для изготовления футеровки тепловых агрегатов и ее элементов с температурой службы до 1750 °С. Смесь можно готовить как методом вибролитья, так и методом торкретирования. Характеристика смеси СБТВ-4 приведена ниже:



Свод дуговой печи

Массовая доля, %:	
Al_2O_3, не менее	87
Fe_2O_3, не более	0,5
CaO, не более	2,5
MgO, не менее	2,5
SiO_2, не более	4
Крупность зерна, мм	0–6
Кажущаяся плотность, г/см^3, не менее, после термообработки при 1500 °С	2,85
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее:	
образцов, изготовленных методом вибрации после термообработки при температуре, °С:	
110	20
1500	80
образцов, изготовленных методом трамбования, после термообработки при температуре, °С:	
110	35
1500	100

Богдановичское ОАО «Огнеупоры» успешно сотрудничает с ЗАО «ВМЗ «Красный Октябрь», ЗАО «Алкоа СМЗ», ОАО «ВТЗ», ОАО «Сухоложский «Вторцветмет», ОАО «Ижсталь», ОАО «Северский трубный завод», ЗАО «Русский Хром 1915», ОАО «Амурметалл», ООО «РЭМЗ», ООО «Сибпроект», ООО «СЗММ», ООО «Промимпекс», ЗАО «КЗПВ», ОАО «СЗФ», ЗАО «Омутнинский МЗ»,ОАО «Копыловский КЗ МПО» и др. Кроме того, предприятие осуществляет инжиниринговое сопровождение продукции, работает в тесном контакте с потребителем; разрабатывает новые составы бетонных смесей по заданным характеристикам, а также дизайн-проекты футеровки тепловых агрегатов; идентифицирует источники проблем у заказчика, определяет технологические решения, необходимые потребителю, осуществляет шеф-монтаж; заинтересовано в расширении и установлении новых связей и заключении взаимовыгодных контрактов. ■

Получено 17.07.14
© Е. А. Кондратьев, М. А. Валиулина, 2014 г.

Д. т. н. **И. Д. Кащеев**[1] (✉), **К. Г. Земляной**[1], **А. Н. Рылов**[2], **А. Ю. Райков**[2], **А. П. Алёшин**[2], **М. В. Трубачёв**[2], **С. А. Вохменцев**[2]

[1] *ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия*
[2] *ОАО «Уралредмет», г. В. Пышма Свердловской обл., Россия*

УДК 666.762.11.043.1:669.186.2

ФУТЕРОВКА РЕАКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

Разработаны состав и технология изготовления футеровки тигля для получения лигатур алюмотермическим методом. В качестве основного материала для изготовления футеровки используют шлаки, образующиеся при восстановлении оксидов металлическим алюминием, содержащие 80–84 мас. % α-Al_2O_3. Разработаны составы шихт, в которых в качестве вяжущего опробованы сода и высокоглиноземистые цементы. Технология внедрена в ОАО «Уралредмет».

Ключевые слова: *алюмотермия, корунд, футеровка, лигатура, энергоэффективность.*

Одним из способов повышения качества металла является введение при плавке лигатур. При активно развивающейся металлургии титана последние, как правило, содержат редкие тугоплавкие металлы — ванадий, цирконий, молибден и др. Такие лигатуры получают методом металлотермического восстановления оксидов соответствующих элементов на воздухе или в защитной атмосфере. Реакция получения металлов путем восстановления их алюминием из оксидов получила широкое распространение при выплавке различных лигатур (алюмотермия) [1]. Процесс проводится без подвода энергии извне, протекает по реакции $(2/y)Me_xO_y + (4/3)Al = (2x/y)Me + (2/8)Al_2O_3 - \Delta H_{Al}$ и сопровождается значительным изменением энергии Гиббса и выделением большого количества тепла. Температура процесса достигает 2400–2800 К, что позволяет получать шлаки и металл в расплавленном состоянии.

За последние годы алюмотермический способ получения металлов значительно усовершенствован и применяется в различных вариантах. Роль плавильной печи выполняют сами реагенты, которые подобраны так, что дополнительные внешние источники тепла для продолжения реакции не требуются. Преимущества процессов очевидны — отсутствие громоздкого печного оборудования и энергетических затрат, высокая скорость процесса и полнота превращения [1]. Адиабатическая температура и теплота некоторых реакций при протекании алюмотермических процессов приведены в табл. 1, из которой следует, что в процессе горения развивается высокая температура, достаточная для плавления и тугоплавких металлов, и оксида алюминия.

Плотность расплава ρ корунда при повышении температуры T снижается в соответствии с уравнением [2] $\rho = 3{,}03 - 1{,}08 \times \times 10^{-3}(T - 2054)$ и при температуре плавления оксида алюминия составляет 3,01 г/см^3. При этом вязкость расплава не превышает 0,02 Па·с. Невысокие значения вязкости и плотности жидкого оксида алюминия способствуют оседанию и концентрации расплава лигатуры в донной части реактора.

Процесс проводится в специальных реакторах — тиглях, в которые загружается шихта для металлотермического процесса. Традиционно используют дорогостоящие водоохлаждаемые медные тигли, что связано с большими потерями тепла в ходе процесса и неполным разделением расплавов металла и шлака. Экономически и энергетически выгоднее использовать огнеупорные тигли, к футеровке которых предъявляются требования прежде всего по огнеупорности, по чистоте (материал футеровки не должен содержать железа и компонентов, меняющих химический состав лигатуры, и увеличивать смачиваемость поверхности футеровки со стороны получаемого расплава), а также по термостойкости и прочности. Актуальной является также задача технологичности изготовления футеровки, которая связана с экономическими показателями производства. В процессе получения расплава лигатуры полу-

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

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

Таблица 1. **Адиабатическая температура и теплота некоторых реакций металлотермического процесса**

Реакции	Адиабатическая температура, К	Теплота реакции, Дж/г
$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$	2100	2440
$3FeO + 2Al = Al_2O_3 + 3Fe$	2400	3247
$WO_3 + 3B = WB + B_2O_3$	2900	1873
$MoO_3 + 2Al + 2Si = MoSi_2 + Al_2O_3$	3300	5110

чается шлак. Состав шлака, а также свойства материала футеровки тигля приведены ниже:

Химический состав, мас. %:

Al_2O_3	80,0–84,0
SiO_2	1,5–4,5
FeO	0,1–0,8
CaO	8,0–12,0
Na_2O	0,5–0,9
Фазовый состав:	
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	++
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	++
α-Al_2O_3	+++
$NaAl_{11}O_{17}$	Мало*
Керамические свойства:	
открытая пористость, %	35,0–38,0
кажущаяся плотность, г/см^3	2,12–2,20
водопоглощение, %	12,0–16,0
предел прочности при сжатии, МПа	3,5–5,0
огнеупорность, °С	> 1820

* Содержание на границе чувствительности рентгенофазового анализа до 5–7 мас. %.

Как видно, шлак представляет собой высокоглиноземистый материал высшей огнеупорности, состоящий из α- и β-корунда и алюминатов кальция. По своей природе он полностью соответствует процессу металлотермического получения лигатур тугоплавких металлов и является оптимальным сырьем для получения футеровки реактора — тигля. Для обеспечения достаточной производительности и герметичности реактора футеровка должна быть монолитной и иметь высокую скорость сушки и твердения. Для изготовления футеровки тигля предложены составы на основе шлака от производства лигатур тугоплавких металлов и двух видов связующего: каустической соды и высокоглиноземистого цемента.

Предварительно шлак измельчается на дробильной линии, состоящей из щековой дробилки и молотковой мельницы, до фракции мельче 3 мм. Зерновой состав шлака, мас. %: фракции 3–1 мм 15,0–17,0, 1–0,5 мм 15,0–17,0, 0,5–0,1 мм 53,0–57,0, мельче 0,1 мм 11,0–13,0, мельче 0,063 мм менее 4,0. По существующей технологии тигель изготавливают из огнеупорной массы, которую смешивают с 5–15 %-ным водным раствором кальцинированной соды. Твердение массы начинается при температуре около 700 °С с образованием алюмината натрия по реакции $Na_2CO_3 + Al_2O_3 = Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 + Al(OH)_3$ с последующей кристаллизацией гиббсита. До 800 °С эта реакция идет очень медленно; при дальнейшем повышении температуры ее скорость возрастает и при 1150 °С она заканчивается в течение 1 ч.

Приготовление массы осуществляется в Z-образном смесителе в течение 3–7 мин. Процесс получения футеровки тигля осуществляется на вибростенде с непрерывной подачей массы до полного заполнения пространства между металлическим корпусом тигля и шаблоном. Сушку тигля осуществляют выдержкой при температуре от 100 до 150 °С в течение 1,0–1,5 ч, после чего температуру термообработки повышают до 800 °С и выдерживают в течение 9,5–11,0 ч, включая время нагрева камеры сушки до заданной температуры. Такой процесс получения футеровки отличается простотой и низкой стоимостью материалов, обеспечивает высокую надежность. Недостатками такого процесса являются большая продолжительность и, соответственно, повышенный расход энергоресурсов на сушку футеровки, а также невозможность многократного использования материала для изготовления футеровки тигля. Это связано с насыщением корунда щелочами (образованием β-глинозема) и существенным (на 30–60 %) снижением прочности футеровки при использовании шлака во второй и последующий разы. При этом огнеупорность материала практически не изменяется и по своим физико-керамическим свойствам он вполне может быть использован для футеровки тигля. Для обеспечения возможности многократного использования лома футеровки и шлака от выплавки лигатур было предложено изготавливать футеровку тигля с применением классической бетонной технологии.

В ходе проведения лабораторных исследований по подбору связующих для футеровки тигля, в том числе на основе неиспользуемого вторичного шлака, разработаны рекомендации, направленные на вовлечение в процесс получения футеровки тигля непригодного шла-

Таблица 2. **Составы масс для технологических испытаний**

Компонент	Фракция, мм	Содержание, мас. % компонента в массе										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Шлак первой плавки	< 3	100	100	–	–	93	–	–	–	–	–	–
	< 0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	10	25	35
Лом футеровки:												
первичный	< 3	–	–	100	–	–	93	–	–	–	–	–
вторичный	< 3	–	–	–	100	–	–	93	93	90	–	–
	3–1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	40
	1–0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	10
	0,5–0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	15
Раствор соды (170 г/дм^3)	–	11	11	12	15	–	–	–	–	12	–	12
ВГЦ-70	< 0,063	–	–	–	–	7	7	7	–	–	–	–
СА-25	< 0,063	–	–	–	–	–	–	–	7	–	10	–
Вода (сверх 100 %), %	–	–	–	–	–	11	11	12	11	–	12	–

Таблица 3. **Керамические свойства исследуемых образцов**

Состав	Показатели* образцов, термообработанных при температуре, °С																			
	110					600					1000					1200				
	$П_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %	Δl, %	$П_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %	Δl, %	$П_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %	Δl, %	$П_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	W, %	Δl, %
0	38	2,2	2,0	12	0	42	2,1	1,0	15,7	0,4	43	2,07	1,2	17	0,4	43	2,07	1,5	16	0,5
1	35	2,2	2,0	12	0	40	2,1	1,0	15	0,8	42	2,07	1,0	16	0,2	40	2,1	1,0	15	0,8
2	38	2,0	3,5	14	0	44	1,94	0,8	18	0,4	45	1,96	1,0	18	0	44	1,96	0,6	18	0,6
3	38	2,0	1,5	14	0	43	2,04	1,5	17	0,2	46	1,95	1,1	18	0,2	46	1,92	1,2	19	0,3
4	29	2,36	7,0	10	0	35	2,3	4,0	12	0	36	2,25	2,5	13	0,2	36	2,25	4,0	12	0,2
5	28	2,38	7,0	9,5	0	35	2,3	4,0	12	0,2	36	2,25	1,5	12	0	36	2,24	4,0	12	0,1
6	29	2,33	8,0	10	0	36	2,25	10,0	13	0,2	39	2,2	1,5	14	0,2	36	2,25	10,0	13	0,2
7	32	2,2	8,0	11	0	40	2,11	5,0	15	0,2	42	2,06	1,5	16	0,2	40	2,09	6,0	15	1,0
8	40	2,0	2,0	16	0	40	2,16	1,5	14	0,2	49	1,9	1,2	21	0,2	48	1,8	2,0	21	0,1
9	24	2,53	12,0	7,5	0	33	2,42	12,0	11	0	34	2,39	3,0	11	0	26	2,60	4,0	8,0	0
10	35	2,01	5,0	16	0	38	1,90	4,0	20	0	40	2,0	2,5	19	0	39	2,05	3,0	16	0

* Δl — усадка; остальные обозначения — в тексте.

ка. В качестве основного компонента шихты огнеупорного бетона использовали шлаки алюмотермии и лом футеровки тигля: шлак от первичной плавки, бой от лома футеровки и вторичный лом от боя футеровки, не пригодный в настоящее время для изготовления футеровки тигля. В качестве связующих материалов использованы: кальцинированная сода по ГОСТ 5100, высокоглиноземистый цемент ВГКЦ-75 по ТУ 5737-006-00284345–99, глиноземистый цемент ГЦ-40 по ГОСТ 969, высокоглиноземистый цемент СА-25 фирмы «Almatis», суперпластификатор С-3 по ТУ 5870-002-58042865–03. Составы исследуемых масс дозировали весовым методом и смешивали в смесителе принудительного действия типа «Айрих». Из масс формовали образцы высотой и диаметром 50 мм методом виброформования в металлические разборные формы при влажности массы 10–12 %. Образцы термообрабатывали в муфельных электропечах при 110, 600, 1000 и 1200 °С.

Технологические испытания проведены на основе трех видов шлаков и двух типов вяжущих: раствора кальцинированной соды (контрольные составы) и высокоглиноземистых цементов различных производителей. Составы масс представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что:

— составы 1 (100 % первичного шлака на щелочной связке) и 4–7, 9 схватываются в течение 1 ч без дополнительной термообработки, составы 2, 3, 8 и 10 при нормальных условиях не схватываются в течение 24 ч и твердеют только после термообработки при 80–100 °С не менее 2 ч;

— составы на щелочной связке (0–3, 8, 10) вспучиваются в процессе твердения на 15–20 % независимо от того, происходит твердение на холоду или под воздействием тепла.

Керамические свойства образцов из исследуемых масс после термообработки приведены в табл. 3, из которой следует:

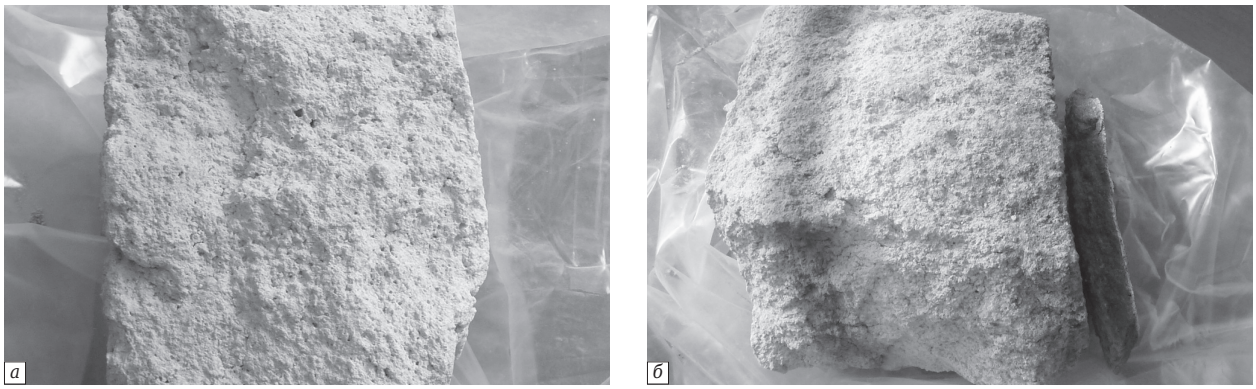


Рис. 1. Образцы футеровки керамического тигля после эксплуатации: *а* — зона выше уровня металла; *б* — зона на уровне металла

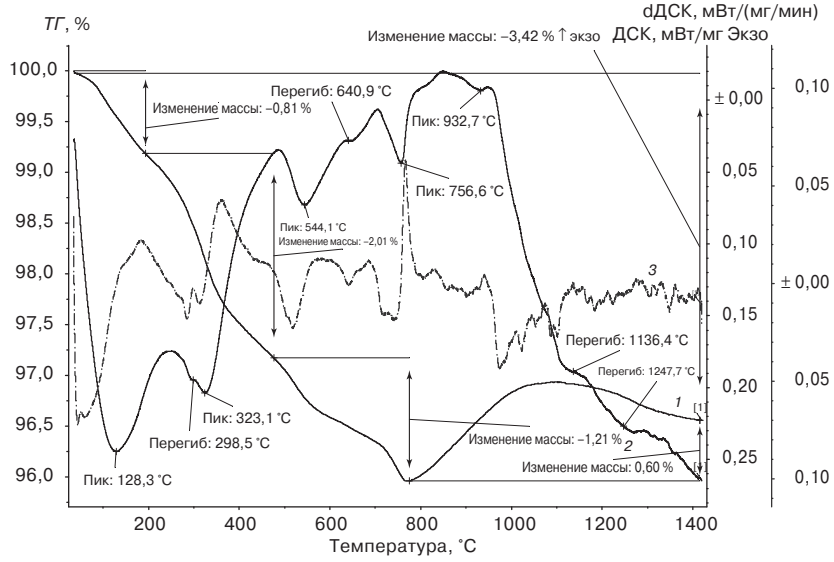


Рис. 2. Типичная дериватограмма образцов после эксплуатации: *1* — кривая потери массы (*ТГ*); *2* — кривая тепловых эффектов (ДСК); *3* — производная по кривой тепловых эффектов

— используемый в настоящее время состав бетона на натрийалюминатной связке обеспечивает открытую пористость $П_{отк}$ футеровки порядка 38–40 % (составы 0 и 1), водопоглощение W 13–16 % и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ 3–10 МПа;

— использование в качестве сырья только первичного или только вторичного лома футеровки (составы 2 и 3, см. табл. 2, 3) приводит к образованию менее плотной и прочной структуры футеровки (увеличение $П_{отк}$ с 35 до 38 % и W с 12 до 14 %, уменьшение кажущейся плотности $\rho_{каж}$ с 2,2 до 2,0 г/см^3 и $\sigma_{сж}$ с 2,0 до 1,5 МПа);

— использование в качестве связки высокоглиноземистого цемента (составы 4–7) устраняет вспучивание образцов в процессе твердения и способствует образованию более плотной структуры;

— вид высокоглиноземистого цемента (ВГЦ-70 — составы 4–6 или СА-25 — состав 7) существенного влияния на свойства футеровки не оказывает;

— изменение зернового состава бетонной смеси на более оптимальный с точки зрения наиплотнейшей укладки бетона приводит к уменьшению $П_{отк}$ и W и увеличению $\sigma_{сж}$ и $\rho_{каж}$ образцов, изготовленных из вторичного лома футеровки по действующей технологии (составы 9 и 10).

В зерновом составе производственной шихты в большом количестве (54–56 %) присутствует средняя фракция (0,1–0,5 мм), которая при укладке бетона «раздвигает» крупные зерна и тем самым увеличивает $П_{отк}$ до 38–40 %. Снижение содержания этой фракции до 15 % (составы 9 и 10) способствует уплотнению структуры и снижению $П_{отк}$ образцов до 24–35 %. Заметное снижение $П_{отк}$ (до 24 %) наблюдается у образцов состава 9, в котором присутствует дисперсный цемент СА-25 в количестве 10 мас. %. Последний, являясь высокодисперсным материалом, способствует снижению $П_{отк}$ футеровки.

Применение алюмината натрия в качестве связки в составе виброзаливной массы целесообразно при использовании в качестве наполнителя корунда первой плавки. При повторном применении такого порошка (после дву- или более кратного использования) защитная оболочка на поверхности зерен корунда из $NaAl_{11}O_{17}$ блокирует его от взаимодействия с раствором соды и $\sigma_{сж}$ образцов резко снижается. Например, у образцов составов 2 и 3 $\sigma_{сж}$ после сушки при 110 °С составлял соответствен-

Таблица 4. **Состав масс для промышленных испытаний**

Компонент	Количество компонента, мас. %	
	в составе 1	в составе 2
Шлак:		
первичный	30	20
вторичный	60–63	–
Лом футеровки	–	70–73
Высокоглиноземистый цемент ВГЦ-75	7–10	
Суперпластификатор С-3	0,1–0,2	
Вода (сверх 100 %)	10–12	
Итого	107–112	

но 3,5 и 1,5 МПа, а после нагрева при 1200 °С снизился до 0,6 и 1,2 МПа. Таким образом, использование водного раствора соды в качестве связки при многократном использовании отработанной футеровки не обеспечивает требуемой надежности и ведет к постепенному снижению $\sigma_{сж}$ футеровки. Применение гидравлического связующего в виде высокоглиноземистого цемента выявило преимущество такого типа связки по сравнению с алюминатами натрия.

Все компоненты предварительно смешивали в сухом виде и перед виброзаливкой в смесь вводили воду. Количество цемента рассчитывали из условия минимального содержания CaO в шихте и обеспечения требуемой технологической прочности футеровки тигля. Так, при введении 7 % ВГЦ-75 в шихту поступает примерно 2,0–2,1 % CaO. На предприятиях металлургического комплекса при изготовлении виброзаливной корундовой футеровки в состав шихты вводят не более 5 % высокоглиноземистого цемента [3]. Все испытанные шихты (составы 4–7) имели более высокий $\sigma_{сж}$ как после сушки при 110 °С (7–8 МПа), так и после термообработки при 600, 1000, 1200 °С (см. табл. 3); $\sigma_{сж}$ лабораторных образцов из вторичного лома (состав 6) намного выше, чем у образцов из исходного шлака (первичной плавки — состав 4, см. табл. 2), и составил после термообработки при 1200 °С 10 МПа. Однако следует

Таблица 5. **Химический состав образцов футеровки после эксплуатации, мас. %**

Состав	Определяемый элемент	Результат анализа, мас. %						
		1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
1	Ag	0,221	0,003	<0,0006	0,003	0,011	0,006	0,006
2	**Al**	**42,18/79,7**	**38,50/72,75**	**41,73/78,9**	**44,84/84,7**	**45,21/85,4**	**44,77/84,6**	**42,73/80,7**
3	As	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
4	**B**	**0,180/0,58**	**0,149/0,48**	**0,147/0,47**	**0,110/0,35**	**<0,004**	**0,087**	**0,082**
5	Ba	0,00100	0,00058	0,00071	0,00062	0,00121	0,00060	0,00079
6	Be	0,000061	0,000031	<0,000009	0,000010	0,000041	0,000041	0,000061
7	**Ca**	**8,4941/11,9**	**6,2395/8,74**	**6,0581/8,48**	**7,5556/10,58**	**7,5736/10,6**	**6,3491/8,89**	**7,2491/10,15**
8	Cd	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0001
9	Co	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
10	Cr	0,0162	0,0119	0,0186	0,0102	0,0175	0,0119	0,0190
11	Cu	0,054	0,033	0,138	0,021	0,011	0,107	0,015
12	**Fe**	**0,618/0,88**	**0,232/0,33**	**0,195/0,28**	**0,303/0,43**	**0,314/0,45**	**0,482/0,69**	**0,581/0,83**
13	Hg	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
14	**K**	**0,122/0,15**	**<0,06**	**<0,06**	**0,095**	**0,178/0,1**	**0,075**	**0,154**
15	Li	0,0027	<0,0006	0,0026	<0,0006	0,0042	0,0013	0,0027
16	Mg	0,0618	0,0478	0,0471	0,0599	0,0613	0,0510	0,0616
17	Mn	0,008	0,005	0,004	0,006	0,005	0,006	0,008
18	Mo	0,0045	0,0037	0,0063	0,0054	0,0118	0,0207	0,0046
19	**Na**	**0,587/0,79**	**0,636/0,86**	**0,054/0,07**	**1,124/1,52**	**0,612/0,82**	**0,324/0,44**	**0,423/0,57**
20	Ni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
21	P	<0,008	<0,008	<0,008	0,012	0,015	<0,008	0,008
22	**Pb**	**5,1383/5,54**	**0,0111**	**<0,002**	**0,0045**	**<0,002**	**<0,002**	**<0,002**
23	S	0,217/0,65	0,077	0,175	0,032	0,071	0,102	0,102
24	Sb	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
25	Se	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
26	**Si**	**0,2631/0,56**	**0,1628/0,35**	**0,3990/0,85**	**0,2715/0,58**	**0,1282/0,27**	**0,1793/0,38**	**0,1356/0,29**
27	Sr	0,0064	0,0041	0,0051	0,0053	0,0085	0,0048	0,0058
28	Ti	0,0304	0,0505	0,0039	0,0767	0,0323	0,0294	0,0118
29	**V**	**1,6646/2,97**	**1,0083/1,8**	**15,4426/27,57**	**1,5586/2,78**	**1,9465/3,48**	**2,8420/5,07**	**1,7049/3,04**
30	Zn	0,0308	0,0062	0,0338	0,0067	0,0063	0,0132	0,0039
31	Zr	0,0019	0,0020	0,0060	0,0086	0,0040	0,0039	0,0030

иметь в виду, что в интервале 800–1000 °С происходит разложение гидроалюминатов кальция ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$), в связи с чем $\sigma_{сж}$ футеровки может снизиться до 1,5–2,5 МПа (см. табл. 3), но он все равно останется выше, чем у образцов на связке из алюмината натрия (1,0–1,2 МПа, составы 1 и 2). Высокая реакционная способность продуктов разложения при дальнейшем нагреве способствует интенсивному спеканию и росту $\sigma_{сж}$ образцов, и при температуре обжига 1200 °С он достигает 4 МПа (составы 4 и 5), 6 МПа (состав 7) и 10 МПа (состав 6). У образцов составов 1 и 2 на связке из алюминатов натрия с повышением температуры термообработки до 1200 °С рост $\sigma_{сж}$ не наблюдается и остается на уровне от 0,6 до 1,5 МПа (см. табл. 3). На основании лабораторных исследований для промышленных испытаний были выбраны составы масс, приведенные в табл. 4.

Из масс были изготовлены тигли для промышленных испытаний. Все тигли показали безаварийную эксплуатацию, качественные поверхность и состав слитка, лигатуры. После эксплуатации футеровка тигля приобрела зональное строение (рис. 1). В образце из зоны выше уровня металла выделены две зоны (см. рис. 1, *а*) — рабочая (1-12-1) и переходная (1-12-2). В образце из зоны на уровне металла выделено пять зон (см. рис. 1, *б*) — рабочая (2-12-1), переходная (2-12-2 и 2-12-3) и наименее измененная (2-12-4 и 2-12-5). Химический состав образцов по зонам представлен в табл. 5. Анализ химического состава образца проводили с помощью оптического эмиссионного спектрометра «iCAP 6300 Duo» фирмы «Thermo scientific», США. Из табл. 5 видно, что главным оксидным компонентом образцов является Al_2O_3, содержание которого колеблется в пределах 72,7–85,4 мас. %. В заметном количестве присутствует CaO (от 8,4 до 11,9 мас. %). Количество других оксидов незначительно: Na_2O 0,07–0,86 %, Fe_2O_3 0,28–0,88 %, SiO_2 0,27–0,85 %, кроме V_2O_5 1,8–27,6, появление которого обусловлено технологией производства лигатуры. Минеральный состав материала после эксплуатации определяли рентгенофазовым (РФА) и петрографическим анализами, а также комплексной дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК). Типичные результаты ДСК показаны на рис. 2. При нагревании образцов фиксируются эффекты, характерные для продуктов гидратации высокоглиноземистого цемента и щелочных алюминатов.

В интервале 20–800 °С происходит полная или частичная дегидратация гидроалюминатов кальция, гидратов кальция и алюминия:

$$CaO \cdot mAl_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow CaO \cdot mAl_2O_3 + nH_2O,$$

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) + H_2O,$$

$$AlO(OH) \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 + H_2O,$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O.$$

Вторым важным физико-химическим процессом в этом температурном интервале является первичное образование эвтектической жидкой фазы в системе $Na_2O–CaO–Al_2O_3$ (при температуре 740–780 °С, фиксируемого эндоэффекта на всех термограммах — рис. 2). В результате протекания вышеуказанных процессов постепенно в пространстве и во времени формируется переходная от гидроалюминатной к слабоспеченной микроструктура матрицы бетона. При этом прочность повышается в направлении, обратном движению теплового потока.

Высокотемпературная стадия (800–1800 °С), наблюдаемая исключительно в тонком поверхностном слое рабочей зоны тигля, характеризуется более интенсивным спеканием материала с формированием пористой керамической структуры. Интенсификации спекания способствует частичное окисление металлических фаз с образованием оксидов, фиксируемое привесом массы на кривых *ТГ* (рис. 2). Например, ванадий окисляется с образованием четырех оксидов VO, V_2O_3, VO_2 и V_2O_5 с температурой плавления соответственно 1830, 1970, 1545 и 680 °С. Продуктами окисления титана являются TiO, Ti_2O_3 и TiO_2 с температурой плавления 1780, 1830 и 1870 °С соответственно. Образующиеся оксиды тугоплавких редких металлов Me_mO_n оказывают минерализующее воздействие на спекание высокоогнеупорных минералов футеровки керамических тиглей как в твердой фазе (за счет гетеровалентных твердых растворов в Al_2O_3), так и в жидком состоянии в связи с увеличением количества расплава в системе $Na_2O–CaO–Al_2O_3–Me_mO_n$. Особо следует отметить, что почти все низшие оксиды тугоплавких редких металлов являются огнеупорными соединениями (огнеупорность >1580 °С).

Примерный количественный фазовый состав образцов по данным РФА и ДСК представлен в табл. 6 и 7. В табл. 7 приведен уточненный минеральный состав зон исследуемых образцов на основании результатов всех трех видов анализа. Как видно из табл. 7, минеральной основой образцов, отобранных из тигля после эксплуатации, является сочетание двух главных глиноземсодержащих минералов: корунда $\alpha\text{-}Al_2O_3$ и бонита $CaO \cdot 6Al_2O_3$. Кроме того,

Таблица 6. **Фазовый состав исследуемых образцов по результатам РФА и ДСК**

Фаза	Массовая доля фазы, %, в образце						
	1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	35–45	35–45	70–80	45–55	40–50	40–50	35–45
α-Al_2O_3	35–45	35–45	20–30	25–35	30–40	35–45	45–55
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	3–5	3–5	–	7–10	7–10	5–7	1–3
$Al_2O_3 \cdot H_2O$	3–5	3–5	1–3	–	1–3	3–5	3–5
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	7–10	8–11	–	15–20	8–11	5–7	3–5
$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	–	3–5	–	–	–	1–3	3–5
$CaCO_3$	3–5	2–3	–	–	–	2–3	2–3

Таблица 7. **Минеральный состав исследуемых образцов**

Минерал (фаза)	Содержание минерала (фазы), мас. %, в образце						
	1-12-1	1-12-2	2-12-1	2-12-2	2-12-3	2-12-4	2-12-5
Корунд α-Al_2O_3	30–35	40–45	20–25	25–30	30–35	30–35	35–40
Бонит $CaO \cdot 6Al_2O_3$	20–25	30–35	55–60	45–50	40–45	40–45	40–45
β-Глинозем $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	9–10	10–12	–	8–10	6–8	3–5	2–4
Σ ($CaO \cdot 2Al_2O_3$ + $CaO \cdot Al_2O_3$)	8–10	8–10	2–3	8–10	10–12	6–8	6–8
Стеклофаза $R_2O \cdot RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	2–3	1–2	1–2	–	–	–	–
Гидрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	–	1–2	–	–	–	–	–
Бёмит AlO[OH]	–	–	2–3	3–5	3–5	4–6	4–6
Металл (лигатура) V_mAl_n	15–20	0,5–1,0	10–12	2–3	1–2	2–3	1–2
Оксиды ванадия V_mO_n	3–5	0,1–0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,3	< 0,3
Кальцит $CaCO_3 \cdot nH_2O$	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,0
Сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	0,1–0,3	0,2–0,4	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2

имеются β-глинозем $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, алюминаты кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$ и стеклофаза сложного состава $R_2O \cdot RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Водосодержащие соединения представлены продуктами взаимодействия высокоглиноземистого цемента с водой — гидроалюминатом кальция (гидрогранатом) и бёмитом AlO[OH]. Во всех образцах в различном количестве установлено присутствие металлической фазы (лигатуры) и продуктов ее частичного окисления. Металлическая фаза в образцах состава 2, судя по химическому составу зон (см. табл. 5), содержит ванадий. Вторичные минералы, образующиеся в результате «высаливания» водорастворимых соединений при сушке образцов после смачивания их водой, представлены содой $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и карбонатом кальция $CaCO_3 \cdot nH_2O$, количество которых не превышает 1,0 мас. %.

Таким образом, на основании трех методов анализа установлено, что вещественный состав тигля соответствует корундовому бетону, в котором корунд, бонит и β-глинозем — типичные минералы алюмотермического способа производства металлов, а вяжущее представлено высокоглиноземистым цементом $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$. Корунд, бонит и β-глинозем являются высокоогнеупорными минералами с температурой плавления соответственно 2050, 1850 и 2000 °С. Микроструктура образцов различных зон тигля после эксплуатации показана на рис. 3 и 4.

Все образцы имеют следующие особенности макро- и микроструктуры:

— относительно высокую общую пористость (в среднем 35–45 %), что приближает исследуемый материал к теплоизоляционным материалам;

— широкий интервал размеров (диаметров) пор — от микронных (5–70 мкм) до макропор (0,5–1,3 мм);

— зернистая часть образцов представлена плавленым материалом, состоящим из корунда, бонита и β-глинозема с микровключениями металлических фаз; размер зерен огнеупорных фаз 2,5–0,1 мм;

— тонкодисперсная составляющая (матрица) имеет более сложный минеральный состав. Кроме перечисленных трех высокоогнеупорных минералов она содержит дополнительно менее тугоплавкие алюминаты кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$ с температурой плавления соответственно 1770 и 1600 °С;

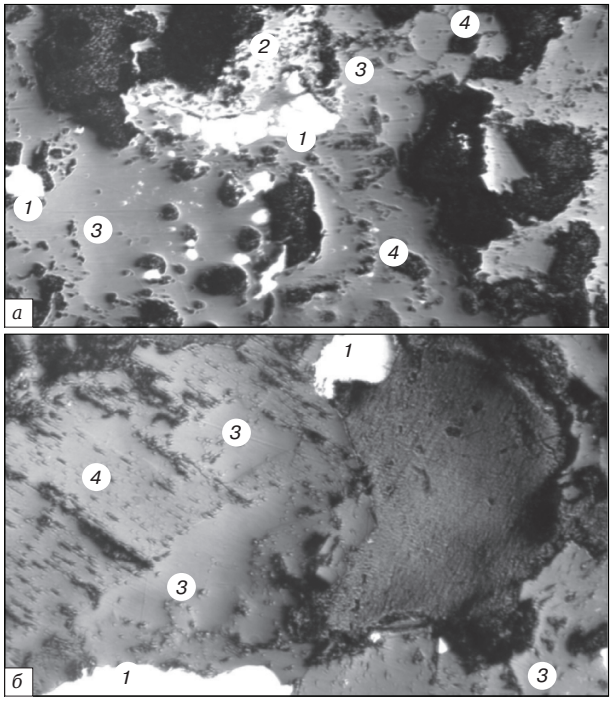


Рис. 3. Микроструктура рабочей (*а*) и переходной (*б*) зон образца (см. рис. 1, *а*): *1* — металлическая фаза; *2* — оксиды металла (окалина); *3* — бонит и β-глинозем; *4* — корунд; темное — поры (круглой и неправильной форм). ×150. Свет отраженный

— три минеральные фазы имеют переменный химический состав: бесцветные кристаллы, практически чистые, соответствующие их химическим формулам, и окрашенные кристаллы, содержащие в твердом растворе Ti^{3+} синий корунд — сапфир $(Al, Ti)_2O_3$, розовый корунд — $(Al, Cr)_2O_3$ и аналогично окрашенные бонит и β-глинозем с теми же изоморфными примесями.

Микрозональность в образцах визуально определяется по высокому относительному содержанию макровключений металла в рабочей (горячей) зоне, большей ее плотности, окраске и прочности (см. рис. 3, *а* и 4, *а*). В направлении температурного градиента от рабочей зоны к наименее измененной заметно уменьшается прочность, резко увеличивается пористость, наблюдается отсутствие макровключений металлических фаз. В переходных и наименее измененных зонах имеются остаточные продукты гидратации высокоглиноземистого цемента в виде гидрограната и бёмита (см. табл. 6).

Установлено, что при службе в футеровке тигля формируется зональность инфильтрационно-перекристаллизационного происхождения. Заметной коррозии рабочей поверхности реагентами плавки не обнаружено. Небольшой износ эрозией металлическим расплавом существенно не снижает стойкость тигля. Специ-

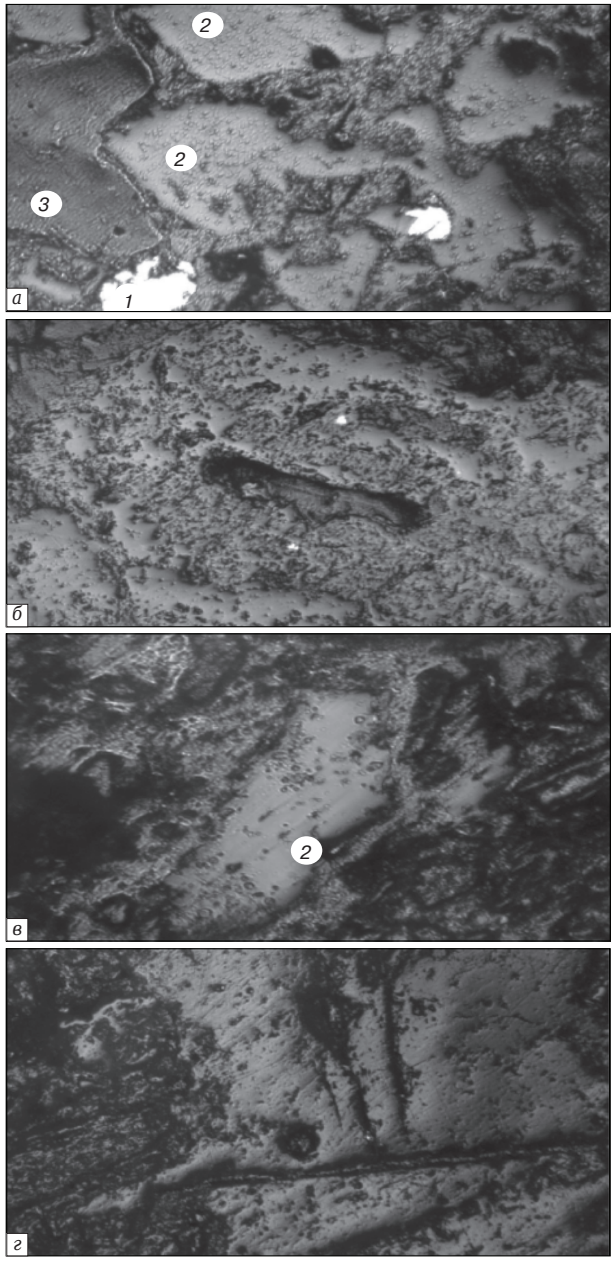


Рис. 4. Микроструктура рабочей (*а*), переходной (*б*, *в*) и наименее измененной (*г*) зон образца (см. рис. 1, *б*) после эксплуатации: *1* — металлическая фаза и окалина; *2* — бонит и β-глинозем; *3* — корунд; серое — алюминаты кальция; черное — поры. ×150. Свет отраженный

фическая микроструктура и минеральный состав футеровки керамических тиглей в целом предопределяют удовлетворительную износоустойчивость футеровки в существующих условиях эксплуатации. В связи с полиминеральным составом и наличием главных фаз с резко различающимся ТКЛР (у корунда $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, у бонита $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) термостойкость исследуемого бетона должна быть достаточно высокой. Положительно влияет на термостойкость также малый модуль упругости материала в связи с низкими плотностью и механи-

ческой прочностью. Присутствие β-глинозема $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ может несколько снизить стойкость футеровки в связи с диссоциацией этого соединения и испарением Na_2O выше 1300 °С. В результате разложения β-глинозем превращается в корунд со значительным повышением пористости [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы и технология изготовления футеровки тиглей с использованием корунда, образующегося в ходе алюмотермического метода получения лигатуры, и лома футеровки предыдущих тиглей. Наиболее рациональным является состав шихты, содержащей корунд в количестве 92,5–94,0 мас. %, высокоглиноземистый цемент (6,0–7,5 мас. %) и реологические добавки (0,3–0,5 мас. %). Разработанные составы шихт и технологии изготовления тиглей прошли промышленное опробирование в условиях ОАО «Уралредмет» при выплавке лигатур алюмотермическим методом и применяются при производстве лигатур.

Библиографический список

1. ***Гасик, М. И.*** Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / *М. И. Гасик, Н. П. Лякишев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 1999. — 764 с.

2. ***Маурах, М. А.*** Жидкие тугоплавкие оксиды / *М. А. Маурах, Б. С. Мишин.* — М. : Металлургия, 1979. — 298 с.

3. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочное издание. В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров / под ред. И. Д. Кащеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 663 с.

4. ***Галахов, Ф. Я.*** Изучение условий перерождения β-глинозема в корунд / *Ф. Я. Галахов* // Труды 4-го совещания по экспериментальным материалам минералогии и петрографии. Вып. 1. — М. : АН СССР, 1951. — С. 77–82. ■

Получено 17.03.14
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. Н. Рылов, А. Ю. Райков, А. П. Алёшин, М. В. Трубачёв, С. А. Вохменцев, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи

ФНМ 2014

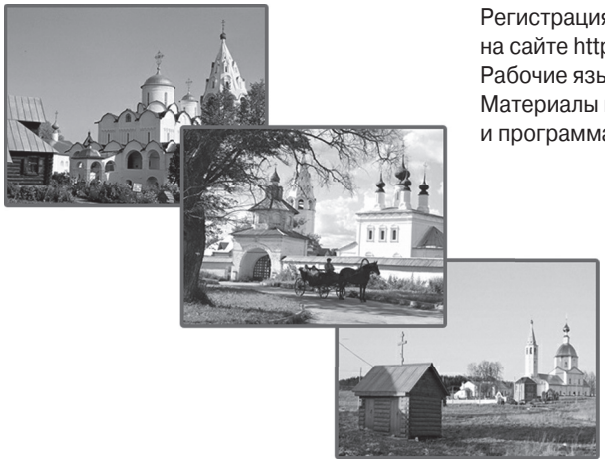
Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества

6–10 октября 2014 г.

Владимирская область, г. Суздаль, гостинично-туристический комплекс «Суздаль» (ГТК «Суздаль»)

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в работе V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», которая является крупным международным научным форумом, охватывающим фундаментальные основы разработки наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особочистых, керамических, полимерных и композиционных; технологические основы создания наноматериалов; проблемы анализа, аттестации функциональных наноматериалов и их применение; экономическую эффективность использования инновационных разработок в этой области.



Регистрация и прием тезисов проводится только на сайте http://www.fnm.imetran.ru
Рабочие языки конференции — русский и английский
Материалы конференции — сборник трудов и программа конференции

Контакты:
E-mail: fnm@imetran.ru
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 135 основного корпуса ИМЕТ РАН.
По вопросам регистрации и бронирования гостиницы:
Лещинская Кира Владимировна,
Просвирнин Дмитрий Викторович.
Тел.: +7 (499) 135-96-62.
http://www.fnm.imetran.ru

Д. т. н. **В. И. Золотухин, А. Г. Головко,** к. т. н. **Е. И. Гордеев,**
к. т. н. **Д. А. Провоторов** (✉)

ООО НПП «Вулкан-ТМ», г. Тула, Россия

УДК 666.76:621.746.328-33

НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ СИСТЕМ И ОГНЕУПОРОВ К НИМ НА ОСНОВЕ ИННОВАЦИОННЫХ РЕШЕНИЙ*

Описана новая концепция построения шиберных затворов серии ВТ нового поколения, основанная на использовании как известных решений, так и принципиально новых. Описана новая модель шиберного затвора ВТ-60/80Р, разработанная НПП «Вулкан-ТМ», указаны ее преимущества по сравнению с другими сталеразливочными системами.

Ключевые слова: *шиберные затворы, шиберные плиты, стаканы-коллекторы.*

Новая концепция построения современных сталеразливочных систем НПП «Вулкан-ТМ» основана на адаптации затвора к использованию шиберных плит различных типоразмеров и производителей. Для разливки стали с применением шиберных затворов переход на использование плит других типоразмеров всегда означал лишь одно — необходимость смены модели шиберного затвора, в лучшем случае его кардинальную доработку, не всегда удовлетворяющую условиям габаритных ограничений и возможности сохранения посадочных мест. Очевидно, что все связанные с этим изменения влекут за собой соответствующие затраты средств и времени.

Идея преодоления зависимости от использования в шиберном затворе плит одного типоразмера является достаточно актуальной в настоящий момент. Известные европейские производители сталеразливочных систем, такие как «Interstop», «Vesuvius» и другие (см. таблицу), являясь также производителями шиберной керамики, используют в своих моделях запатентованные решения по креплению шиберных плит в металлических обечайках, имеющих конструктивные элементы (пазы, выступы), соответствующие ответным частям посадочных мест. Очевидным является то, что в таких затворах не могут быть использованы плиты других поставщиков, что, в свою очередь, обязывает потребителя закупать шиберную керамику одноименного поставщика. Что касается использования импортных шиберных затворов на российском рынке, то такая привязка к одному производителю существенно сказывается на удельных затратах огнеупоров, ставит потребителя в жесткую зависимость и изначально лишает каких-либо альтернатив.

В настоящее время количество поставщиков шиберных плит в разы увеличилось за последние 5 лет, и такая тенденция продолжает сохраняться. Среди ведущих производителей высококачественных шиберных плит такие страны, как Китай, Индия, Испания и другие, которые предлагают плиты в широком ценовом диапазоне, но заведомо ниже тех, к которым привязаны европейские шиберные затворы. Принимая во внимание тот факт, что в последнее время прогресс в качественных характеристиках предлагаемых плит также стремительно шагнул вперед (стойкость до 10 плавок), нетрудно предположить, что эксплуатационные характеристики шиберных плит будут меняться в сторону увеличения их ресурсов работы. В этом отношении потенциальная адаптация затвора к вновь появляющимся типам плит с улучшенными эксплуатационными характеристиками — весьма дальновидное решение.

Новая модель шиберного затвора ВТ-60/80Р (см. рисунок) для 160-т ковшей имеет универсальный механизм крепления шиберных плит различных типоразмеров. Он позволяет переходить на плиту другого типоразмера без снятия затвора с ковша. Время такой переналадки не превышает среднего времени обслуживания затвора при смене шиберной керамики. Крепление плиты не требует обязательного на-

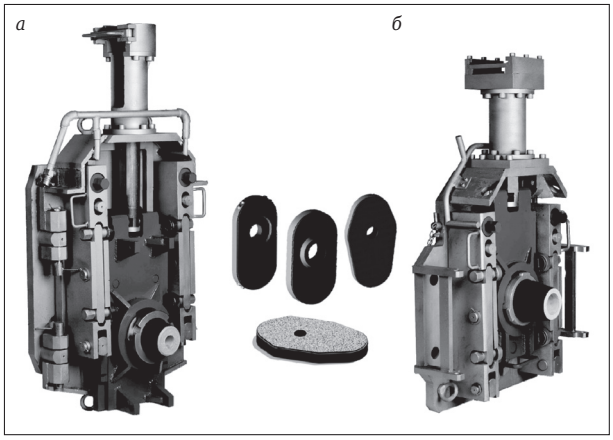
* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).

✉
Д. А. Провоторов
E-mail: Provotorov@vulkantm.com

личия ответных элементов на ее обечайке. Запатентованный механизм фиксации плит прост и удобен в обслуживании, не требует использования каких-либо дополнительных приспособлений.

Концепция модульного построения компоновочной схемы затвора, сложившаяся на заре развития фирмы и ставшая традиционной особенностью шиберных затворов НПП «Вулкан-ТМ», используется также в новой модели шиберного затвора ВТ-60/80Р. Затвор имеет компоновку типа «книжка», функционально разбит на унифицированные блоки, которые могут меняться непосредственно на ковше; при этом их модернизация или доработка не требует каких-либо доработок всего затвора в целом. Замена элементов конструкции блоками позволяет существенно сократить время обслуживания затвора на ковше. Наиболее изнашиваемые в процессе работы затвора элементы поставляются заказчику в комплекте ЗИП. К ним относятся байонетные гайки, подвижные каретки, траверсы, опорные ролики и др.

Для различных условий эксплуатации разработаны две модификации шиберного затвора — с боковым и вертикальным открытием. Конструкция затвора позволяет устанавливать его на уже имеющиеся посадочные места и может быть легко адаптирована под использование существующих на предприятиях систем привода. Оригинальным решением для шиберных затворов серии ВТ является механизм прижима, имеющий два пружинных блока, состоящих из жаропрочных тарельчатых пружин,



Шиберные затворы серии ВТ-60/80: *а* — ВТ-60/80Р с вертикальным открытием; *б* — ВТ-60/80М с горизонтальным

вынесенных из зоны высокотемпературного нагрева. Основные преимущества использования сталеразливочных систем серии ВТ:

- широкий спектр применения: МНЛЗ, сифонная разливка, литейные производства;
- сокращение затрат времени на обслуживание ковша;
- оптимизация ковшевой логистики;
- ликвидация шиберной мастерской;
- увеличение выхода годного металла;
- сокращение энергозатрат до 25 %;
- сокращение удельных затрат по сравнению с инофирмами в 1,5–2,0 раза.

В НПП «Вулкан-ТМ» более десяти лет налажены производство и поставка формованных огнеупорных бетонных изделий для разливки

Технические характеристики шиберных затворов

Показатели	«Interstop», модель CS-60	«Vesuvius», модель LG 22	НПП «Вулкан-ТМ», модель ВТ-60/80
Используемые шиберные плиты	Одного типа, входящие в огнеупорный комплект	Одного типа и одного производителя	Различных типов и производителей (в том числе аналоги зарубежных поставок)
Механизм фиксации плит	Возможность фиксации плит одного типа на фиксирующие выступы	Возможность фиксации плит одного типа поджимной пружинной скобой	Универсальный, имеет возможность фиксации плит различных типов; при этом нет необходимости в замене шиберного затвора
Ход подвижной плиты, мм:			
рабочий	160	200	160
обслуживания	80	100	80
Число упругих элементов	4 отдельные пружины	10 отдельных пружин	2 пружинных блока
Габаритные размеры с защитным экраном, мм:			
длина	863	1066	961
ширина	809	570	712
высота	313	316	344

стали с применением шиберных затворов: стаканов-коллекторов в металлической обечайке, гнездовых стаканов, гнездовых блоков различных типов и модификаций. Освоен также выпуск огнеупорных изделий с различными эксплуатационными характеристиками как для предприятий с низким коэффициентом использования (где применяют, например, шамотные футеровки и не требуется высокая стойкость шиберных огнеупоров), так и для высокотехнологичных предприятий, где необходимы высокостойкие огнеупорные изделия. В настоящее время НПП «Вулкан-ТМ» выпускает огнеупорные изделия со стойкостью, сопоставимой со стойкостью огнеупоров основных мировых поставщиков, таких как RHI, «Interstop» и «Vesuvius». Следует отметить, что в современных сталеразливочных системах НПП «Вулкан-ТМ» достигнута равностойкость сменных огнеупорных элементов. Прежде всего это относится к стаканам-коллекторам и шиберным плитам, так как разница в стойкости этих элементов всегда остро ощутима. Так, при потенциальной стойкости стакана-коллектора 8 плавок его использование с шиберной 2-плавочной плитой снижало стойкость стакана-коллектора до 4–5 плавок. Стакан-коллектор при замене плиты подвергался циклическим охлаждениям, что отрицательно сказывалось на его стойкости. Идеальным вариантом считается одинаковая стойкость этих элементов огнеупорного комплекта, имеющих общий стыковочный замок, на который наносится слой мертеля. После замены шиберной плиты необходимо было на стакане-коллекторе зачищать поверхность соприкосновения с плитой от остатков мертеля. При этом существенную роль играл человеческий фактор, так как от качества зачистки стыковочной поверхности зависело качество всего соединения, что, в свою очередь, могло стать причиной проникновения металла. Естественно, для перестраховки стакан-коллектор меняли до достижения гарантированного ресурса стойкости.

Результаты эксплуатации шиберных затворов ВТ-60/80Р с диаметром разливочного канала 60 мм показали одинаковую стойкость стаканов-коллекторов и используемых шиберных плит, достигающую 9 плавок. Шиберные плиты по-прежнему выступают элементом, лимитирующим стойкость огнеупорного комплекта, однако с появлением шиберных плит с улучшенными эксплуатационными характеристиками НПП «Вулкан-ТМ» имеет все возможности для разработки стаканов-коллекторов, обладающих соответствующей стойкостью. Для сравнения: стойкость гнездового стакана в шиберном затворе ВТ-60/80Р достигает 25 плавок. Очевидно, следующая концепция построения современных сталеразливочных систем — достижение равностойкости гнездового стакана, шиберной плиты и стакана-коллектора. ■

Получено 28.02.14
© В. И. Золотухин, А. Г. Головко, Е. И. Гордеев, Д. А. Провоторов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

СтеклоСоюз СССР России

Уважаемые дамы и господа!

Приглашаем вас стать участником
международной конференции
«Стекло и современные технологии-XXI»

Конференция состоится 19 ноября 2014 г. в Москве, в ЦВК «Экспоцентр»

«Стекло и современные технологии XXI» — место встречи производителей и потребителей ведущих специалистов в области производства, проектирования, исследования стекла и конструкций из него. Это возможность потребителей узнать новейшие тенденции в стекольной промышленности, изучить опыт крупнейших производителей стекла, познакомиться с современными проектными решениями конструкций из стекла.

Для участия в конференции следует направить заполненную заявку в оргкомитет по e-mail: omarina@steklosouz.ru.

Тел.: +7 (495) 411-68-40, 963-67-36

Дополнительная информация на сайте www.steklosouz.ru

К. т. н. **А. Н. Драбик** (✉)

ООО «Сталь 45», г. Тула, Россия

УДК 624.078.7:669.1.043.1

КРЕПЕЖНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МОНОЛИТНЫХ ФУТЕРОВОК*

Описаны анкерные крепления, выпускаемые ООО «Сталь 45», для крепления монолитных футеровок тепловых агрегатов. Приведены основные характеристики анкеров, последовательность их крепления.

Ключевые слова: *крепежные элементы, анкера, монолитная футеровка.*

Монолитные футеровки тепловых агрегатов широко распространены в различных отраслях промышленности. Монолитные футеровки изготавливают различными способами — заливкой, торкретированием, шоткретированием, набивкой, закачкой и другими способами в зависимости от конструкции и назначения теплового агрегата. На рис. 1 схематично показан частный случай монолитной футеровки (иногда такие футеровки называют тонкостенными). Футеровка состоит из теплоизоляционного слоя, выполненного из волокнистого минерального материала, и рабочего бетонного слоя.

При монтаже и последующей эксплуатации монолитная футеровка должна надежно крепиться к корпусу теплового агрегата. Для этой цели служат анкера, или крепежные детали, которые удерживают огнеупорный материал на поверхности различных зон тепловых агрегатов (стены, свод и др.). Существует большое разнообразие анкеров для монтажа футеровки. Они могут быть из стали плоской или круглой формы и из керамики, могут иметь различные конструкцию и способы крепления к футеруемой поверхности, могут быть цельными или составными, иметь дополнительные элементы. Крепление футеровки может являться также причиной ее разрушения (отрыв анкера от несущей поверхности, разрушение самого анкера, разрушение бетона и т. д.). Именно поэтому следует уделять большое внимание анкерам, начиная с этапа проектирования футеровки и до ее монтажа: правильно подбирать материал анкера, рассчитывать его несущую способность, учитывать конструктивные особенности футеруемых поверхностей, обеспечивать надежное крепление к ним анкеров.

Основной характеристикой анкера для футеровки является его несущая способность, определяемая с учетом условий работы. В конструктив большинства анкеров входят так называемые «волны», или «зигзаги», которые необходимы для увеличения площади контакта металла анкера с огнеупором. На рис. 2 показаны основные типы волн, которые удовлетворяют большинству применений, в таблице приведены их размеры; футеровка условно разделена по толщине на стандартную и тяжелую. При монтаже важно также правильно располагать анкера на несущей поверхности для равномерного распределения нагрузки.

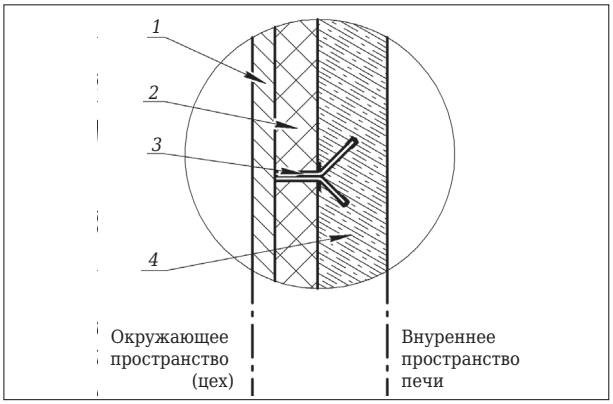


Рис. 1. Монолитная футеровка: *1* — кожух печи; *2* — теплоизоляция; *3* — анкер; *4* — огнеупорный бетон

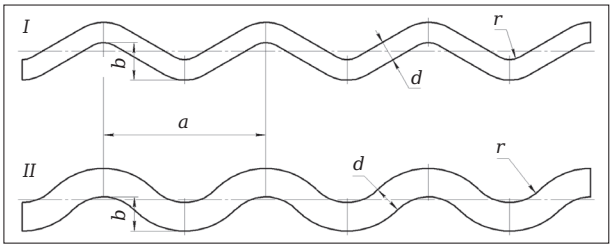


Рис. 2. Основные типы волн в конструкции анкеров для стандартной (*I*) и тяжелой футеровки (*II*)

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

✉
А. Н. Драбик
E-mail: steel45tech@gmail.com

Типы волн в конструкции анкеров (см. рис. 2)

Диаметр волны (d), мм	Длина волны (a), мм	Высота волны (b), мм	Радиус закругления (r), мм
Стандартная футеровка			
6	35	6	$1 \times d$
8	45	8	$1 \times d$
Тяжелая футеровка			
6	35	8	$1{,}5 \times d$
8	45	12	$1{,}5 \times d$
10	60–80	16–24	$> 1{,}5 \times d$
12	70–90	18–28	$> 1{,}5 \times d$

Одним из направлений деятельности компании «Сталь 45» является производство анкеров для различных футеровок с применением собственной методики определения характеристик анкеров. Последовательность производственного процесса включает: получение исходных данных о футеровке и условиях работы теплового агрегата; получение или разработку чертежа анкера; подбор материала анкера; расчет (проверку) несущей способности и количества анкеров; согласование конструкции с заказчиком; приобретение соответствующего материала для изготовления; входной контроль материала на химический состав и механические свойства; изготовление партии анкеров и отгрузку готовой продукции заказчику. Для успешного обеспечения комплектующими необходимы планирование их потребности и знание условий работы футеруемого теплового агрегата. Направления деятельности компании «Сталь 45»: анкерные крепления для различных футеровок; оснастка для изготовления фасонных изделий из огнеупорных бетонов; надувные шаблоны для заливки элементов тепловых агрегатов; изготовление формованных изделий из материала заказчика. ■

Получено 07.04.14
© А. Н. Драбик, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

МОО «АССОЦИАЦИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ»
ТМК Трубная Металлургическая Компания

Ассоциация сталеплавильщиков, ОАО ТМК, ОАО «Северский трубный завод», ЦНИИчермет проводят

XIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ ПОД ДЕВИЗОМ: «СТАЛЬ: ОТВЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ВРЕМЕНИ»

275 лет Северский трубный завод

Конгресс будет проходить в г. Полевской Свердловской обл. в год 275-летия Северского трубного завода — одного из крупнейших в России производителей труб и 70-летия ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина».

Оргкомитет:
Адрес: 623388 г. Полевской, ул. Вершинина, 7. Факс: 8-34350-33706. E-mail: StepanovAI@stw.ru

Подробная информация о проведении конгресса сталеплавильщиков размещена на сайтах: www.steelcongress.ru, www.tmkgroup.ru

Д. т. н. **В. Я. Дзюзер** (✉)

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

УДК 666.762.1.043:666.1.031

ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОГО ПОДА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Сформулированы технологические требования к конструкции пода стекловаренной печи. Определены граничные условия для расчета и конструирования кладки пода варочного бассейна. Разработана энергоэффективная структура теплоизолированного пода, обеспечивающая снижение средних потерь теплоты в окружающую среду до 800 Вт/м^2.

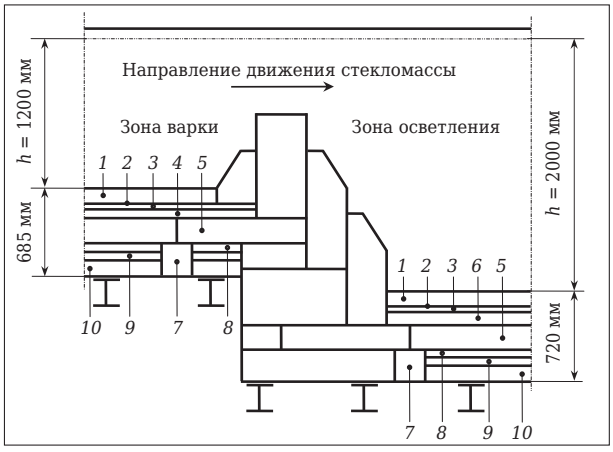
Ключевые слова: *стекловаренная печь, варочный бассейн, под, футеровка, термическое сопротивление, тепловой поток.*

Одним из условий повышения производительности стекловаренной печи является обеспечение времени пребывания первичного расплава в ванне, в течение которого может быть завершен весь комплекс реакций стеклования. Производительность печей непрерывного действия характеризуется удельным съемом стекломассы с 1 м^2 площади варочного бассейна в сутки. Для высокопроизводительных печей этот параметр превышает 2,7 т/(м^2 · сут). В свою очередь, время пребывания определяется структурой и кратностью циркуляции конвекционных потоков в ванне, а также соотношением объемов вырабатываемого стекла и варочного бассейна. Как правило, объем ванны, заполненный стекломассой, превышает производительность печи. При этом время пребывания находится в пределах 26–32 ч, что обеспечивает требуемую гомогенизацию сваренной стекломассы.

В общем случае повышение удельного съема предполагает прямо пропорциональное увеличение глубины ванны. Это условие может не выполняться, если одновременно с увеличением толщины слоя стекла предусматривается повышение эффективности теплоизоляции варочного бассейна, и прежде всего его пода. Достигаемое при этом повышение средней температуры расплава приводит к интенсификации процессов тепломассопереноса, что в определенной мере компенсирует уменьшение продолжительности протекания реакций стекловарения [1].

Для обеих зон варочного бассейна (рис. 1) принципиальное значение имеет температура придонного слоя расплава ($t_{вн}$, °С). Ее значение должно соответствовать вязкости стекла, исключающей образование гарнисажа на поверхности пода. Из опыта принимается $t_{вн}$ = 1250 ÷ 1350 °С. Меньшие значения температуры задаются для режима естественной конвекции стекломассы (отсутствие выработки стекла), возникновение которой обусловлено неравномерным нагревом поверхности ванны. Высокие температуры достигаются при вынужденной конвекции расплава, интенсивность которой в значительной степени определяется расходом стекла на выработку. Как следствие, расчет и конструирование пода варочного бассейна выполняются в две стадии.

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



Поз.	Изделие	Толщина, мм
1	Брус AZS-33	120
2	Мертель RESIMUR ZM 362	5
3	Смесь RESISTIT ZS 748 E	35
4	Плитка Z-64	65
5	Донный брус BN-40 (1000×400×200 мм)	200
6	Плитка BN-60	100
7	Кирпич GNG-1,2	260
8	Кирпич MD-1450	65
9	Кирпич MD-1300	65
10	Плита PROMASIL®-1100	130

Рис. 1. Фрагмент продольного сечения варочного бассейна

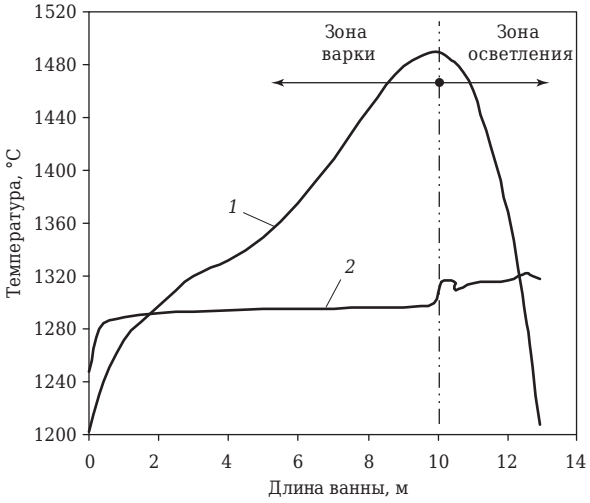


Рис. 2. Изменение средней по ширине печи температуры стекломассы на поверхности (*1*) и поде ванны (*2*)

На первой стадии при граничных условиях естественной конвекции, заданных распределением температуры на поверхности ванны, выполняют расчет и конструирование структуры футеровки пода, обеспечивающей заданную температуру придонного слоя расплава. При этом учитывают толщину слоя нагреваемого стекла, химический состав которого характеризуется температурной зависимостью эффективной теплопроводности. Последняя величина равна сумме кондуктивной и радиационной составляющих. Ранее установлено [1], что при граничных условиях естественной конвекции распределение температуры по глубине ванны подчиняется закономерностям стационарной теплопроводности. Это обстоятельство существенным образом упрощает расчет теплопередачи через ванну и ее под [2]. Граничные условия расчета определяются численным моделированием тепловой работы печи [1].

Изменение средней по ширине печи температуры поверхности расплава $t_п$ по длине ванны (рис. 2, кривая *1*) аппроксимируется полиномом (x — продольная координата, м)

$$t_п = 1201{,}71 + 94{,}02x - 28{,}94x^2 + 4{,}171x^3 - 0{,}193x^4,$$

из которого находится средняя $t_п$ в зоне варки (до порога) и осветления — 1355,3 и 1378,3 °С соответственно. Эти параметры принимаются в качестве граничных условий для расчета теплопередачи через слой стекла и под ванны при естественной конвекции расплава.

На второй стадии при граничных условиях вынужденной конвекции определяют распределение температуры в продольном сечении ванны. При этом учитывают производительность печи, реальную геометрию ванны, а также потерю теплоты через ее кладку. Далее выполняют поверочный расчет футеровки дна при температуре придонного слоя расплава, соответствующей действительным условиям работы печи. Анализ рис. 2 (кривая *2*) показывает, что средняя $t_{вн}$ в зонах варки и осветления равна 1294,8 и 1316,2 °С соответственно.

Структура кладки пода разработана для регенеративной стекловаренной печи с подковообразным пламенем производительностью 320 т/сут и удельным съемом стекломассы 2,9 т/(м^2 · сут). Расход природного газа с низшей рабочей теплотворной способностью 33496 кДж/м^3 составляет 1800 м^3/ч. Эффективная теплопроводность темно-зеленого стекла определяется выражением $\lambda_{эф} = 1{,}0908 - 0{,}5 \cdot 10^{-3}t + 6 \cdot 10^{-6}t^2$, где t — температура стекломассы, °С.

Таблица 1. **Характеристика огнеупорных и теплоизоляционных изделий**

Изделие, предел прочности при сжатии	Состав, мас. %	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Температура применения, °С	Теплопроводность, Вт/(м · К)
AZS, 200 МПа	ZrO_2 33	3700	1700	$8{,}84 - 11{,}9 \cdot 10^{-3}t + 7{,}0 \cdot 10^{-6}t^2$
RESIMUR ZM 362*1 (зерно < 0,3 мм)	ZrO_2 31, Al_2O_3 49	2500	1650	–
RESISTIT ZS 748 E*1 (зерно < 3 мм), 100 МПа	ZrO_2 63, SiO_2 33	3830	1800	$2{,}0 - 1{,}8 \cdot 10^{-3}t + 0{,}8 \cdot 10^{-6}t^2$
Z-64*2, 100 МПа	ZrO_2 64	3600	1630	$2{,}7 - 0{,}757 \cdot 10^{-3}t + 0{,}25 \cdot 10^{-6}t^2$
BN-60*2, 55 МПа	Al_2O_3 61	2400	1550	$1{,}37 + 0{,}33 \cdot 10^{-3}t$
BN-40*2, 50 МПа	Al_2O_3 43	2300	1400	$1{,}02 + 0{,}62 \cdot 10^{-3}t - 0{,}3 \cdot 10^{-6}t^2$
GNG-1,2*2, 10 МПа	Al_2O_3 35–45	1200	1400	$0{,}325 + 0{,}225 \cdot 10^{-3}t$
MD-1450*2, 3,0 МПа	Al_2O_3 52	800	1430	$0{,}23 + 0{,}1 \cdot 10^{-3}t$
MD-1300*2, 1,5 МПа	Al_2O_3 37	600	1260	$0{,}1 + 0{,}1 \cdot 10^{-3}t$
PROMASIL®-1100*3, 1,9 МПа	–	285	1100	$0{,}04 + 0{,}16 \cdot 10^{-3}t$

*1 Производство «RHI Glas GmbH», Германия.
*2 Производство «Zibo Jiahui Refractory», Китай.
*3 Производство «Promat GmbH», Германия.

Таблица 2. **Результаты расчета теплопередачи через ванну печи при граничных условиях естественной конвекции расплава**

Параметр расчета	Зона варки		Зона осветления	
	из кирпича GNG-1,2	комбинированная	из кирпича GNG-1,2	комбинированная
h, м	1,2	1,2	2,0	2,0
$t_п$, °С	1355,3	1355,3	1378,3	1378,3
$t_{вн}$, °С	1205,2	1287,2	1145,6	1269,5
$t_н$*, °С	134,6	93,8	127,8	92,2
R, м$^2 \cdot$ К/Вт	0,96	1,93	1,08	2,16
q, Вт/м^2	1286,8	618,7	1165,2	595,3

* $t_н$ — температура наружной поверхности пода; обозначение других параметров см. в тексте.

Используется конструкция варочного бассейна с переменной глубиной зон варки и осветления, разделенных переливным порогом (см. рис. 1). Применение заглубленной зоны осветления обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, вместимость ванны увеличивается до 357 т, что обеспечивает время пребывания расплава 26,8 ч. Во-вторых, как установлено численным моделированием [1], наличие приямка обеспечивает значительное возрастание кратности циркуляции стекла в выработочном конвекционном потоке, что способствует повышению его однородности на входе в проток.

Характеристика изделий, использованных в кладке пода печи, приведена в табл. 1. Структура кладки включает горячую (огнеупорную) и холодную (теплоизоляция) футеровку (см. рис. 1). Верхний слой (сверху вниз) футеровки (поз. *1*) выполняется электроплавленым бадделеитокорундом. Полнотелая (без усадочной раковины) плитка обеспечивает высокую коррозионную стойкость пода к воздействию высокотемпературного агрессивного расплава стекла. Последующие слои огнеупорной кладки (поз. *2–4*) предназначены в основном для защиты теплоизоляции от проникновения капель расплавленного металла, присутствие которого в ванне обусловлено загрязнением стекольного боя, являющегося одним из основных компонентов шихты (20–40 %).

Герметичность пода обеспечивается двумя слоями неформованных огнеупоров. Основной слой (поз. *3*) выполняют набивной смесью на основе крупнозернистого цирконового концентрата, позволяющего избежать направленной вниз коррозии огнеупоров каплями металла. Перед укладкой бадделеитокорундовой плитки его покрывают тонким слоем мелкозернистого цирконо-муллитового мертеля (поз. *2*). В зоне варки неформованным огнеупорам предшествует слой циркониевой плитки (поз. *4*). В зоне осветления, защищенной от проникновения расплава металла порогом, герметизирующие слои неформованных огнеупоров укладывают на высокоглиноземистую плитку (поз. *6*). Строительная жесткость конструкции пода в обеих зонах ванны обеспечивается алюмосиликатными крупноформатными блоками (поз. *5*).

Несмотря на многослойную структуру горячей футеровки ее термическое сопротивление R незначительно. Для зон варки и осветления R составляет 0,39 и 0,55 м$^2 \cdot$ К/Вт соответственно. В результате больших потерь теплоты q в окружающую среду (2889,6 и 2179,7 Вт/м^2) температура внутренней поверхности пода 945,2 и 817,5 °С не соответствует технологическим условиям работы печи при отсутствии выработки стекломассы. Повышение термического сопротивления кладки пода и придонной температуры расплава может быть обеспечено энергоэффективной теплоизоляцией футеровки, при разработке которой необходимо учитывать прочностные характеристики изделий.

В зарубежной практике теплоизоляция пода стекловаренной печи выполняется формованными легковесными алюмосиликатными изделиями, характеризуемыми пределом прочности при сжатии не менее 8 МПа. При этом толщина теплоизоляционного слоя варьируется от 130 до 200 мм. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что даже при толщине кладки 260 мм (см. рис. 1, поз. *7*) теплопроводность кирпича GNG-1,2 (и его аналогов) не обеспечивает требуемой температуры нагрева внутренней поверхности пода. Поэтому для восприятия механической нагрузки огнеупорной футеровки изделия GNG-1,2 используются лишь в качестве опорного слоя (шириной 230 мм) под донными блоками. Остальное пространство (770 мм), образованное перекрывными брусьями и опорными изделиями, заполняется легковесными материалами с более низкими теплопроводностью и механической прочностью. Одна из возможных комбинаций таких изделий показана на рис. 1 (поз. *8–10*). Увеличение суммарного термического сопро-

Таблица 3. **Результаты расчета теплопередачи через теплоизолированный под печи при граничных условиях вынужденной конвекции расплава**

Параметры расчета	Зона варки		Зона осветления	
	из кирпича GNG-1,2	комбинированная	из кирпича GNG-1,2	комбинированная
$t_{вн}$, °С	1294,8	1294,8	1316,2	1316,2
$t_{1.2}$*, °С	1260,0	1279,6	1282,8	1301,3
$t_{2.3}$, °С	1210,6	1257,8	1234,2	1279,5
$t_{3.4}$, °С	1168,0	1238,9	1155,4	1244,3
$t_{4.5}$, °С	957,7	1145,2	948,0	1150,0
$t_{5.6}$, °С	–	1025,4	–	1029,6
$t_{6.7}$, °С	–	814,1	–	817,3
$t_{н}$, °С	141,0	94,2	140,1	94,4
R, м$^2 \cdot$ К/Вт	0,82	1,91	0,84	1,94
q, Вт/м^2	1409,0	624,1	1390,1	628,2
$q_{ср}$, Вт/м^2	804,6		803,4	
$R_{ср}$, м$^2 \cdot$ К/Вт	1,47		1,50	
$t_{н}$, °С	106,1		106,2	

* Здесь и ниже указана температура между слоями кладки.

тивления R кладки пода до 1,93–2,16 м$^2 \cdot$ К/Вт обеспечивает требуемую температуру придонного слоя расплава в обеих зонах варочного бассейна и низкий уровень потерь теплоты в окружающую среду (см. табл. 2).

Интенсификация конвективного тепломассопереноса, обусловленная отбором стекла на выработку, приводит к повышению температуры внутренней поверхности пода. По сравнению с режимом естественной конвекции расплава она повышается на 7,6 и 46,7 °С. Большее повышение температуры в зоне осветления соответствует более интенсивной циркуляции расплава за порогом. Незначительное изменение температуры в зоне варки подтверждает целесообразность разработки структуры кладки пода при граничных условиях естественной конвекции.

Результаты расчета теплопередачи через кладку пода печи (толщина кладки 260 мм) при температурах придонного слоя стекла, соответствующих реальным условиям работы варочного бассейна, приведены в табл. 3. Они свидетельствуют о целесообразности дифференцированного подхода к формированию холодной футеровки дна ванны. Несмотря на относительно высокий уровень потерь теплоты через участки кладки пода в зонах варки и осветления, теплоизолированные изделиями GNG-1,2, среднее значение q составляет 804,6 и 803,4 Вт/м^2. Приведенные параметры потерь теплоты свидетельствуют о высокой энергоэффективности разработанной футеровки пода печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методология разработки теплоизолированного пода базируется на результатах численного моделирования тепловой работы стекловаренной печи. В результате расчета внешнего теплообмена определяются средние температуры нагрева поверхности ванны в зонах варки и осветления. Для режима естественной конвекции расплава они являются основными исходными данными для конструирования структуры кладки пода. Расчет параметров внутреннего тепломассопереноса позволяет установить фактические температуры нагрева внутренней поверхности пода, которые используются для поверочного расчета футеровки и определения действительных значений потерь теплоты в окружающую среду. Обоснованное задание граничных условий расчета и применение современных огнеупорных и теплоизоляционных изделий позволяет разработать энергоэффективную безопасную структуру кладки пода, адаптированную к реальным условиям работы высокопроизводительной стекловаренной печи.

Библиографический список

1. ***Дзюзер, В. Я.*** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей : монография / *В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий.* — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.

2. ***Дзюзер, В. Я.*** Граничные условия теплопередачи через кладку стекловаренной печи / *В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий, Е. Б. Садыков* // Стекло и керамика. — 2012. — № 5. — С. 28–33. ■

Получено 18.06.14
© В. Я. Дзюзер, 2014 г.

К. т. н. **А. В. Галахов** (✉)

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Россия

УДК 666.3-492.2.046.4

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. Часть 3. Теоретический анализ процесса спекания в порошковых компактах с неоднородной пористостью*

Представлен обзор публикаций, посвященных теоретическому анализу процесса спекания порошкового компакта с учетом неоднородности упаковки частиц в нем. Применяемые для решения проблемы методы условно разделены на аналитические и численные. Показано, что для получения согласующихся с экспериментальными наблюдениями результатов более широкие возможности можно реализовать, используя численные методы в совокупности с компьютерным моделированием упаковок частиц. Приведены примеры реализации метода применительно к спеканию оксидных керамических материалов.

Ключевые слова: *порошковый компакт, структура, неоднородность, спекание, аналитические методы, численные методы.*

Ранее опубликованных разделах настоящего обзора собраны и представлены сведения о неоднородности упаковки частиц в порошковом компакте, критериях ее оценки и причинах, которые порождают эту неоднородность. В части 1 приведены результаты наиболее ярких экспериментальных работ по влиянию этого фактора на процесс спекания [1]. В части 2 [2] основное внимание уделено обзору методов повышения однородности структуры порошкового компакта, которые условно подразделены на технологические и структурные. Часть 3 посвящена обзору теоретических методов, применяемых для оценки влияния неоднородности структуры порошкового компакта на его спекание и формирование структуры в спеченном материале.

Теоретическое описание процесса спекания занимает заметное место в современной науке о материалах или, точнее, в ее подразделе, именуемом порошковая металлургия. На сегодняшний день существуют два основных кардинально различающихся подхода к описанию процесса спекания: классическая физическая теория спекания [3] и феноменологическая [4, 5]. Первая оперирует физическими константами на уровне взаимодействия индивидуальных частиц. Феноменологическая теория базируется на континуальных уравнениях механики сплошной среды (вязкая среда), требует для своей реализации наличия эмпирических коэффициентов и применяется для описания макроскопических задач порошковой технологии. Автор настоящего обзора попытался максимально полно представить результаты исследований по теоретической оценке влияния неоднородности структуры порошкового компакта на процесс спекания с использованием как физической, так феноменологической теорий. Кроме того, в работах по этой тематике просматривается еще одна тенденция, требующая условной классификации. Если в большинстве ранних исследований изучение трансформации пористого пространства при спекании проводилось при помощи аналитических (часто громоздких и сложных) зависимостей, то в дальнейшем для этой цели все чаще используются численные методы. Несмотря на то что и в том и другом случае для получения результатов активно используется компьютерная техника, разделение приведенных материалов на два подраздела — аналитические и численные методы — оправдано.

Аналитические методы

Количественным критерием неоднородности структуры порошкового компакта с мономодальным распределением пор по размерам является ширина этого распределения [1]. При анализе процесса спекания в таких компактах удобно использовать функциональную форму этого распределения. Подобный подход про-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г., часть 2 — в № 6 за 2014 г.

✉
А. В. Галахов
E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

демонстрирован в публикациях [6–8]. Ниже приведен пример получения аналитической зависимости, описывающей трансформацию формы мономодального распределения пор по размерам при спекании [6].

Пусть распределение объема пор в порошковом компакте описывается нормированной функцией распределения в пространстве радиусов пор r и времени t спекания:

$$F(r,t)=\int_0^r f(r,t)\,dr. \qquad (1)$$

В физической теории спекания механизм усаживания поры трактуется как результат диффузионного массопереноса в ансамбле соприкасающихся частиц. Движущей силой этого процесса является градиент концентрации элементарных носителей массы, чаще всего вакансий, в локальных областях порошкового компакта. Процесс диффузионного залечивания поры подчиняется зависимости

$$\frac{dr}{dt}=-J_v\omega, \qquad (2)$$

где J_v — плотность потока вакансий к поре радиуса r; ω — объем вакансии.

Плотность потока вакансий зависит от взаимного расположения пор, наличия различных путей массопереноса к усаживаемой поре. В статье [6] рассмотрена ситуация, когда в окрестности поры радиуса r имеются два вида стоков для вакансий: граница зерна и ближайшая соседняя пора. Для таких условий уравнение (2), описывающее изменение радиуса поры во времени, может быть преобразовано к форме

$$\frac{dr}{dt}=-D_v\frac{2\gamma\theta}{kT}\frac{1}{rd}\left[1+\left(1-\frac{r}{r_s}\right)\frac{d\sqrt[3]{\theta}}{r_s}\right], \qquad (3)$$

где θ — текущая интегральная пористость компакта; r_s — средний радиус поры в распределении; γ — поверхностная энергия материала частиц; D_v — коэффициент объемной диффузии вакансий; d — средний диаметр частиц; T — температура; k — постоянная Больцмана.

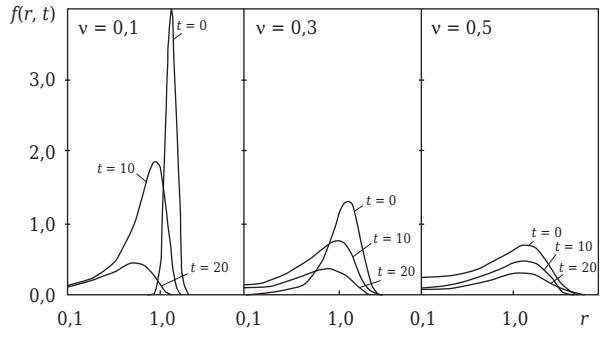


Рис. 1. Изменение во времени распределений объема пор по радиусам

Временно́е изменение собственно формы распределения пор можно получить, используя условие непрерывности функции распределения (1) в пространстве размеров [7]:

$$\frac{df}{dt}=-f\frac{\partial v}{\partial r}-\frac{\partial f}{\partial r}, \qquad (4)$$

где $v\equiv dr/dt$; $f\equiv f(r,t)$.

Подстановка уравнения (3) в выражение (4) дает пригодное для описания формоизменения распределения выражение. В нормализованных координатах (относительно среднего радиуса пор r_{so} в исходном распределении) оно выглядит следующим образом [6]:

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{t}}=\frac{B_1}{\bar{r}\bar{d}}\left[\frac{f}{\bar{r}}-\left(1-\bar{r}\frac{B_2}{B_1}\right)\frac{\partial f}{\partial \bar{r}}\right], \qquad (5)$$

где $B_1=1+d\sqrt[3]{\theta}/r_{s0}$; $B_2=(d\sqrt[3]{\theta})/r_{s0}$; $A=-2D_v\gamma\omega/(kT)$; $\bar{r}=r/r_{s0}$; $\bar{d}=d/r_{s0}$; $\bar{t}=tA/r_{s0}^3$.

В публикации [6] с помощью уравнения (5) проанализировали влияние ширины распределения пор по размерам на кинетику спекания. Ширину исходного распределения пор по размерам оценивали величиной коэффициента вариации: $\nu_0=\sigma_0/r_{s0}$ (σ_0 — стандартное отклонение для исходного распределения). Для расчетов в качестве исходных использовали нормальные распределения с коэффициентом вариации ν_0 = 0,1, ν_0 =0,3 и ν_0 = 0,5 и средним радиусом пор r_{s0} = 1. Значение исходной пористости компакта θ_0 = 0,5, средний размер частиц порошка d = 0,3. Временна́я трансформация распределений различной ширины показана на рис. 1. Кинетику спекания характеризовали изменением во времени относительной плотности компакта ρ. Расчетные кинетические кривые уплотнения (рост плотности во времени), соответствующие этим распределениям, показаны на рис. 2, из которого видно, что компакт с узким распределением объема пор по размерам уплотняется быстрее. Однако на начальном этапе спекания скорость уплотнения материала с первоначально широким распределением выше. Это объясняется тем, что на начальном этапе спекания в материале с широким распределением больше мелких легко спекающихся пор. На заключительной стадии спекания скорость уплотнения материала с первоначально широким распределением резко падает. Из-за наличия в широком распределении пор, сильно различающихся по размерам, в таком

компакте интенсивно протекает процесс диффузионной перекачки вакансий от мелких пор к крупным. В результате этого уже на раннем этапе спекания в нем формируется крупнопористая структура, спекание которой затруднено. Это видно из изменения максимального радиуса поры в распределениях r_{max} (рис. 3). Если для материала с узким распределением с ростом плотности размер максимальной поры снижается, то в материале с широким распределением он растет. Рост пор в спекающемся компакте не противоречит экспериментальным наблюдениям [1].

Используя полученные результаты, можно сформулировать общие закономерности влияния ширины распределения пор на процесс спекания формовок из порошков с одинаковым размером частиц. Первое — при спекании компакта с узким распределением пор по размерам уплотнение компакта начинается позже, протекает более интенсивно и заканчивается раньше, чем при спекании компакта с первоначально широким распределением; другими словами, временной интервал спекания для материала, обладающего распределением с низким коэффициентом вариации, узок, а скорость уплотнения в этом интервале высока. Второе — в процессе спекания компакта с узким распределением размер пор монотонно уменьшается; для компакта с широким распределением возможен рост крупных пор. Эти результаты могут быть положены в основу некоторых практических рекомендаций по спеканию порошковых формовок. В частности, поскольку формовки с узким распределением объема пор по размерам обладают узким интервалом спекания, в котором уплотнение протекает быстро и с высокими скоростями, их нецелесообразно использовать при спекании крупных изделий. В этом случае неизбежны значительные градиенты температур по объему формовки, что может привести к разрушению изделия из-за разницы в скоростях усадки по объему. Для мелких изделий, когда температурные градиенты не столь велики, применение компактов с узким распределением пор по размерам позволяет существенно ускорить процесс спекания и повысить конечную плотность материала.

В рассмотренной выше работе [6] анализ выполнен с использованием функционального распределения пор по размерам, но без учета особенностей геометрии порового пространства. Для учета этого фактора часто применяются упрощенные модели порового пространства. Такая аналитическая модель предложена, например, в статье [9]. Геометрическое пространство порошкового компакта

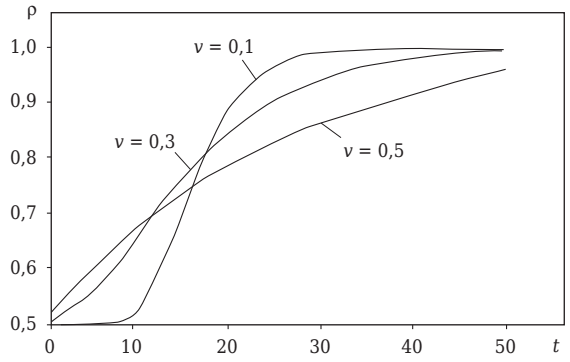


Рис. 2. Расчетные кинетические кривые уплотнения в распределениях с различной исходной шириной

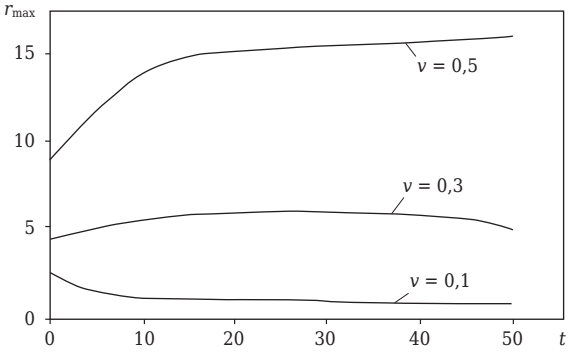


Рис. 3. Изменение во времени максимального радиуса поры r_{max} в распределениях с различной исходной шириной

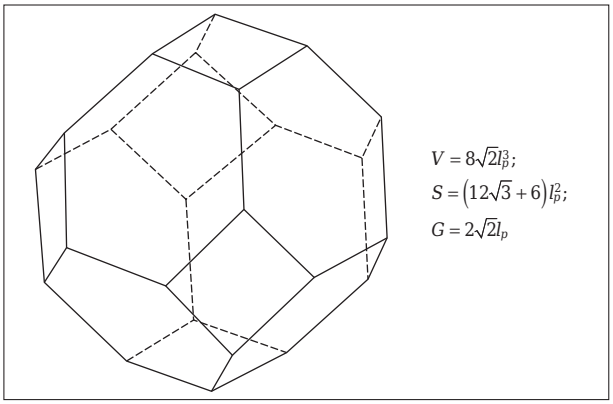


Рис. 4. Тетрадодекаэдр Кельвина и соотношения для объема частицы V, удельной поверхности S, размера зерна для него G; l_p — длина ребра

рассматривается как совокупность тетрадодекаэдров Кельвина (рис. 4); удобство такой геометрической модели состоит в возможности определения интегральных характеристик структуры по простым аналитическим зависимостям (см. рис. 4). На рис. 5 показаны расчетные кинетические кривые, характеризующие влияние ширины распределения частиц в исходной упаковке на ее уплотнение и рост среднего размера зерен в процессе спекания

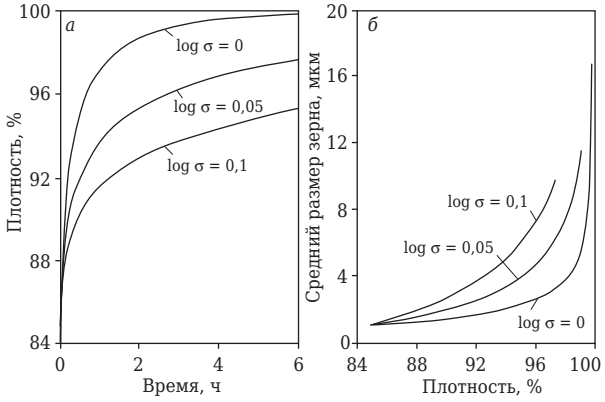


Рис. 5. Зависимости плотности от времени спекания (*а*) и среднего размера зерна от достигнутой плотности (*б*) для модельных компактов с различной шириной распределения пор по размерам [9]

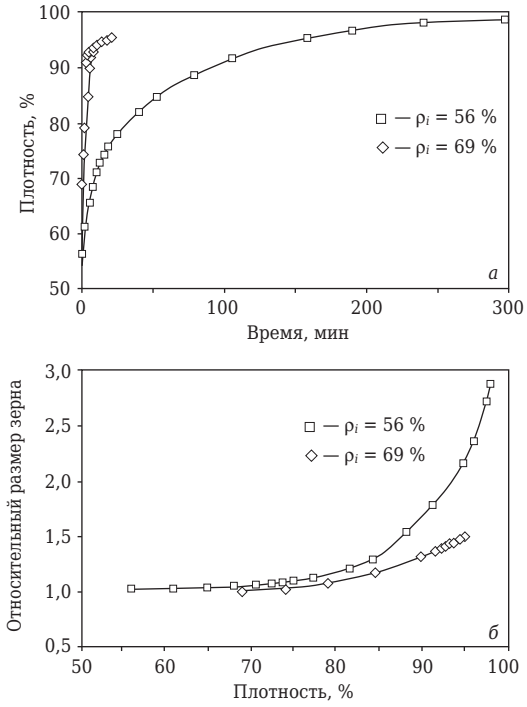


Рис. 6. Зависимости плотности от времени спекания (*а*) и среднего размера зерна от достигнутой плотности (*б*) для компактов из порошков TiO_2 с различной шириной распределения пор по размерам [10]

[9]. Компакты с узким распределением пор по размеру (как правило, это максимально плотные компакты из монодисперсных частиц), по прогнозам [9], будут уплотняться с максимальной скоростью (см. рис. 5, *а*). Прирост размера зерна во времени при спекании таких компактов самый невысокий (см. рис. 5, *б*). Результаты теоретического анализа процесса спекания, приведенные выше, получили многочисленные подтверждения в экспериментальных работах. Авторы публикации [10] исследовали спекание субмикронных сферических порошков TiO_2. В

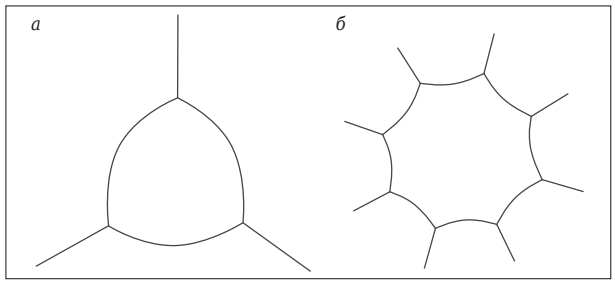


Рис. 7. Пора: *а* — внутриагломератная низкокоординированная; *б* — межагломератная высококоординированная

одном из компактов частицы были упакованы с высокой 69 %-ной плотностью, имели плотную упаковку частиц с узким распределением пор по размеру. Компакты с низкой 56 %-ной плотностью имели широкое распределение пор по размерам. Сопоставление кинетических кривых уплотнения этих компактов при спекании и зависимостей размера зерен от достигнутой плотности (рис. 6) демонстрируют хорошее согласие с расчетными данными [9].

В модели, предложенной в статье [9], не заложено различия между поведением в процессе спекания мелких внутриагломератных пор и крупных межагломератных. А между тем механизм усаживания этих пор имеет существенные различия. В плотноупакованных внутриагломератных областях мелкие поры, как правило, имеют низкое координационное число и при развитии процесса спекания их границы обращены к центру поры вогнутой стороной (рис. 7, *а*). В отличие от них крупные межагломератные поры имеют высокое координационное число. Форма их границ в процессе спекания обращена к центру поры выпуклой стороной (рис. 7, *б*). Исследования показали [11], что конфигурация пор сильно влияет на их поведение при спекании. В начале процесса спекания внутриагломератные низкокоординированные поры находятся в окружении мелких частиц, по множественным границам которых осуществляется мощный массоперенос в их внутренние полости и сохраняется до полного уплотнения компакта. Такое же окружение на начальном этапе спекания существует и у крупных межагломератных пор. Однако это окружение «не доживает» до полного уплотнения компакта. Собирательная рекристаллизация в мелкозернистых с развитой сеткой границ внутриагломератных областях, которыми окружена пора, приводит к полному исчерпанию эффективных путей массопереноса в них и понижению координации межагломератных пор еще до их закрытия. В этих условиях наблюдается ослабление потенциала к

спеканию, процесс усаживания пор замедляется и протекает на фоне роста зерна. Рост зерна на этом этапе начинает играть определяющую роль в формировании структуры.

В своей модели авторы [9] не учитывают отмеченного выше различия в поведении при спекании разного вида пор (см. рис. 7) и ограничиваются анализом спекания в предположении плотной упаковки частиц, что на практике реализуется редко. Поэтому аналитический аппарат, разработанный для количественного анализа процесса спекания [9], несмотря на хорошее соответствие, полученное при анализе многих экспериментальных результатов, все же не обеспечивает до конца достоверную трактовку известных фактов, наблюдаемых при спекании неоднородно упакованных порошковых компактов. В частности, факт роста высококоординированных межагломератных пор. Впервые это явление с позиций физической теории спекания было проанализировано в публикации [12]. В основе анализа лежит геометрическая модель высококоординированной поры (рис. 8). В этой модели пора представляет собой пространство внутри кольца, составленного из соприкасающихся моноразмерных частиц — зерен с радиусом r. Радиус вписанной окружности ρ ассоциирован с радиусом поры. Между контактирующими зернами внутреннего пространства расположены тройные стыки, образованные межзеренной и свободными границами, смыкающимися в стыке под контактным углом ψ. Для этой идеализированной конфигурации [12] установлено однозначное соответствие между контактным углом ψ и отношением радиуса поры к радиусу частицы — ρ/r. Контактный угол ψ, в исходной конфигурации равный нулю, с усаживанием поры растет, стремясь к величине равновесного диэдрального угла θ. Величина этого угла для каждого материала в конкретных условиях (температура, газовая атмосфера) имеет конкретное константное значение, определяемое из условия равновесия поверхностных сил в тройном стыке. Условием остановки усаживания поры является положение, когда контактный угол достигает значения равновесного диэдрального $\psi = \theta$. Это равенство однозначно определяет значение отношения радиусов поры и частицы ρ/r, при отклонении от которого равновесие поверхностных сил нарушается и пора приобретает потенциал к увеличению своего размера или, наоборот, к усаживанию. При этом значение критического отношения ρ/r зависит от количества частиц, окружающих пору, — ее координационного числа. С использованием такой схемы [12] построено графическое представление областей нестабильности для высококоординированных пор. Одна из таких диаграмм показана на рис. 9. Из нее, например, следует, что для материала с $\theta = 120°$ увеличение координационного числа поры более 12 переводит ее в разряд растущих при спекании, а поры с координационным числом менее 12 при спекании усаживаются в размере. Разумеется, точные количественные прогнозы для реальных порошковых материалов делать на основании подобных диаграмм затруднительно. Тем не менее результаты, полученные во многих экспериментальных исследованиях, подтверждают предложенную [12] схему. Ниже приведены результаты, полученные в экспериментальном исследовании спекания порошковых компактов, содержащих высококоординированные поры [13].

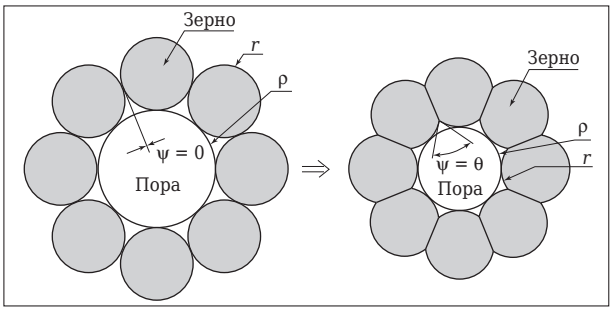


Рис. 8. Схема процесса усаживания высококоординированной поры при спекании: слева — исходная пора; справа — пора в положении $\psi = \theta$ [12]

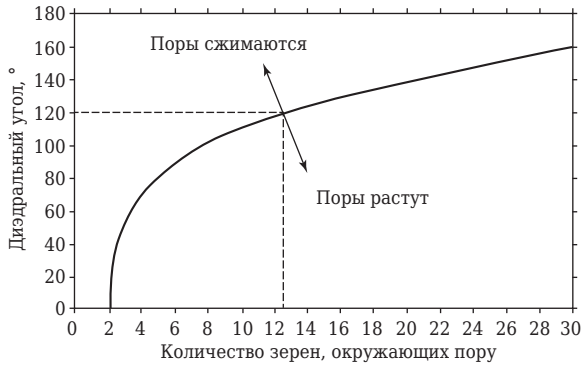


Рис. 9. Области нестабильности высококоординированных пор [12]

Авторы [13] работали с порошками диоксида титана с узким распределением по размеру и субмикронным размером частиц 0,24 мкм. Образцы для исследования процесса спекания готовили литьем водных суспензий в гипсовые формы. Регулируя агрегативную устойчивость суспензии, изготовили две партии порошковых компактов. Компакты одной партии, полученные из флокулированной суспензии, имели низкую плотность и вследствие этого крайне

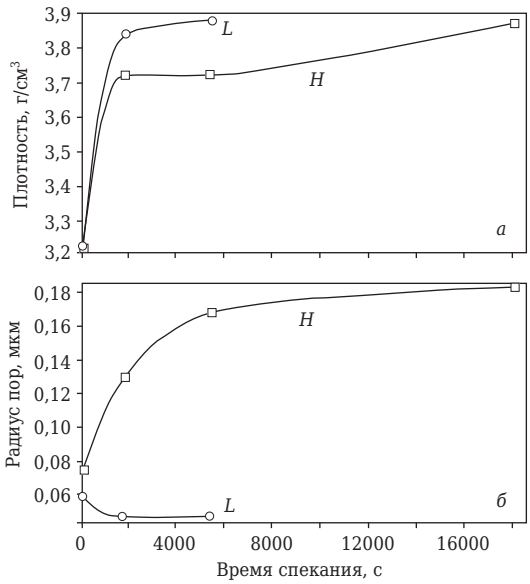


Рис. 10. Спекание компакта плотноупакованного (*L*) и содержащего межагломератные поры (*H*) из субмикронных порошков TiO_2 [13]

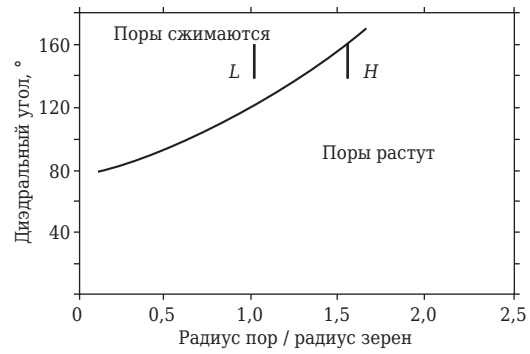


Рис. 11. Диаграмма областей стабильности компактов из субмикронных порошков TiO_2 с разной структурой порового пространства [13]

неоднородную «рыхлую» структуру, содержащую крупные межагломератные поры — *H* (high). Компакты, отлитые из суспензии с оптимально отрегулированной агрегативной устойчивостью, получились плотные и низкие — *L* (low). Для изучения трансформации пористой структуры в процессе спекания провели серию обжигов при 1200 °С с разной продолжительностью (рис. 10). Из рис. 10, *а* видно, что характер кинетических кривых разнится кардинально. Если компакты *L* с однородной плотной структурой достигали близкой к 100 %-ной плотности в течение короткого промежутка времени (~1,5 ч), то для полного уплотнения компакта *H*, содержащего высококоординированные поры, время спекания до плотного состояния достигало 5 ч. Если в компактах *L* с ростом времени спекания наблюдается непрерывный рост плотности, то в компактах *H* — промежуточный временной интервал, в котором плотность остается неизменной. И только заметное увеличение времени спекания приводит к постепенному удалению этих пор. Кардинально различается и характер изменения пористой структуры в процессе спекания (см. рис. 10, *б*). В компактах *L* на протяжении всего процесса наблюдается стабильное уменьшение среднего размера пор, которые полностью исчезают уже через 30 мин. В компактах *H* поры непрерывно растут и тенденции к исчезновению не проявляют. Это происходит на фоне роста плотности материала. Полученные результаты [13] были обработаны авторами по методике [12] и представлены на диаграмме нестабильности пор, построенной для TiO_2 (рис. 11). Видно, что компакт *L* с плотной упаковкой частиц имеет поры, находящиеся в области усаживания, тогда как компакт *H* с крупными межагломератными порами находится в зоне роста пор.

Сформулированный [12] термодинамический подход открывает новые возможности для анализа процесса спекания. Например, с помощью этого подхода получена количественная оценка граничного значения координационного числа поры [14]. При увеличении координационного числа выше граничного значения процесс усаживания поры сменяется ее ростом. Эта оценка выполнена для двумерной поры, образуемой цилиндрическими частицами бесконечной длины. Поры, удовлетворяющие соотношению $\theta + 2\pi/n < \pi$ (θ — равновесный диэдральный угол, n — координационное число поры), имеют вогнутые к центру внутренние границы (см. рис. 7, *а*) и сохраняют потенциал к усаживанию. Для пор с $\theta + 2\pi/n > \pi$ уменьшение размера нарушает равновесное состояние, поэтому в процессе спекания эти поры растут.

Численные методы

Обильное количество физических и геометрических условий, меняющихся на каждой стадии спекания порошкового компакта, свидетельствует о сложности описания этого процесса единым аналитическим уравнением. Эти обстоятельства подтолкнули исследователей, работающих в этой области, к использованию численных методов. Тем более, что реализовать их ввиду повсеместного применения современной компьютерной техники и накопленного объема специализированного программного обеспечения становится все проще. Применение численных методов для анализа процесса спекания породило несколько методических подходов. Можно объединить их в три группы: 1 — численные методы в рамках континуальной модели

спекания, 2 — вероятностные численные методы (методы Монте-Карло), 3 — численные методы в рамках физической модели спекания.

Численные методы в рамках континуальной модели спекания

Реализация численного метода для анализа процесса спекания включает три этапа: I — выбор геометрической модели объекта, в котором протекает анализируемый процесс; II — выбор метода численной дискретизации формы объекта; III — выбор определяющего уравнения, на базе которого процесс анализируется. В качестве геометрической модели, используемой в рамках континуальной модели спекания, часто используется конфигурация из двух цилиндрических или сферических частиц, разделенных общей границей. Для дискретизации формы объекта (спекаемых частиц) обычно используют метод конечных элементов [15–19]. В качестве определяющего уравнения, описывающего формоизменение дискретного континуума, используют уравнение вязкого течения механики сплошной среды

$$\varepsilon = \frac{1}{2\eta}\sigma, \qquad (6)$$

где ε — девиатор скорости деформации; σ — девиатор напряжений; η — вязкость материала частиц.

Вязкость материала, разумеется, зависит от природы материала и температуры. Обычно используют эмпирические значения, полученные экспериментально. На рис. 12 показан пример разбиения модели спекаемой частицы на конечные элементы и полученные в результате эволюции в процессе спекания контуры формы шейки [15].

Применение методов механики сплошной среды не ограничивается рассмотрением двухчастичной конфигурации частиц. Такой подход использовали для анализа спекания многочастичной порошковой формовки [19]. Для описания формоизменения в порошковых частицах был применен метод конечных элементов. Весь анализируемый континуум разбивается на конечные элементы — подобласти, ситуация на границах которых подчиняется условиям непрерывности. Взамен обычно применяемого в теории вязкого течения соотношения (8) в качестве определяющего уравнения была предложена [19] своя оригинальная зависимость, содержащая пористость θ,

$$P_{eff} = (3/2)\theta/(1-\theta)P, \qquad (7)$$

где P_{eff} — девиатор тензора напряжений в точке континуума (величина всестороннего давления); P — внешнее давление, приложенное к компакту.

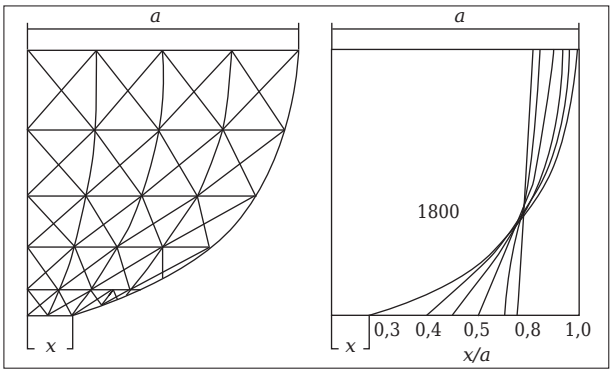


Рис. 12. Схема разбиения частицы конечными элементами и эволюция формы шейки в процессе спекания [15]

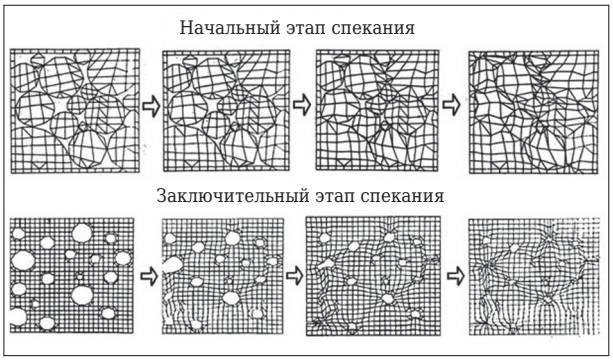


Рис. 13. Конечно-элементная дискретизация и формоизменение ансамбля частиц на начальном этапе спекания и ансамбля пор на заключительном [15]

Несмотря на кажущуюся общность подхода, авторы работы были вынуждены раздельно (на разных моделях) анализировать ситуацию, соответствующую начальному этапу процесса спекания и заключительному (рис. 13). Для анализа начального этапа спекания использовали геометрическую модель объекта, представляющую собой дискретный континуум из соприкасающихся частиц (см. рис. 13, верхний ряд). На заключительном этапе спекания анализируемый объект представляет собой сплошной континуум, который содержит изолированные поры (см. рис. 13, нижний ряд). К сожалению, в приведенном анализе никак не учтены взаимодействие границ с пустотами и рост пор на заключительном этапе спекания. Иначе говоря, при использовании континуальной модели [15] невозможно проследить структурные изменения в спекающемся порошковом компакте на всех этапах процесса уплотнения материала.

Вероятностные численные методы

В последнее время для анализа процесса спекания все большую популярность приобретают ве-

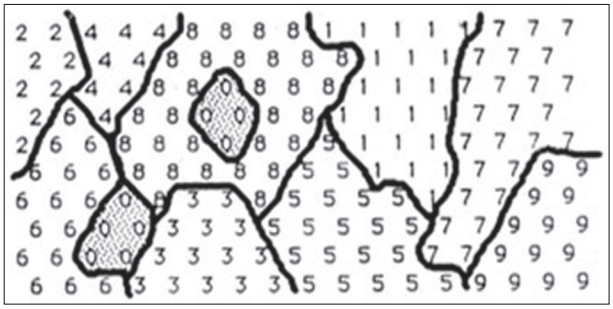


Рис. 14. Разбиение моделируемой области поликристалла. Области с ориентацией 0 представляют поры [23]

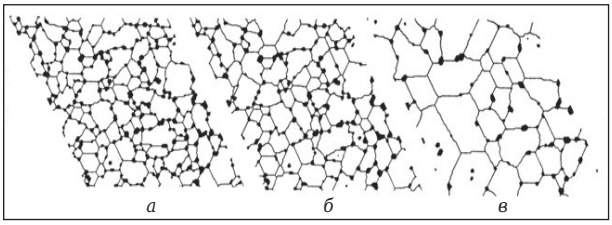


Рис. 15. Рост зерна и трансформация пор в поликристаллическом материале на заключительной стадии спекания. Моделирование методом Монте-Карло [23]

роятностные методы. По аналогии с применением таких методов в других областях эти методы часто именуют общепринятым термином — методы Монте-Карло. Первоначально такой метод был применен к анализу процесса рекристаллизации и роста зерна в поликристаллических материалах [20, 21]. Разработанная модель была модифицирована для описания заключительной стадии спекания в поликристалле, протекающей на фоне интенсивного роста зерна [22, 23]. Идея анализа заключается в разбиении модельной области поликристаллического материала регулярной сеткой микроподобластей, кристаллическая ориентация которых принимает определенное конкретное значение из дискретного ряда возможных. Схема разбиения показана на рис. 14 [23]. Каждой кристаллической ориентации приписывается свой индекс. Совокупность соседних микроподобластей с одинаковыми индексами образует непрерывную подобласть большего размера, которая трактуется как монокристальное зерно с единой ориентацией (на рис. 14 между этими подобластями проведены межзеренные границы). Одна из возможных кристаллических ориентаций, обозначенная индексом 0, закреплена за пустыми областями — порами. Для подсчета зернограничной энергии системы используется выражение

$$H = -J\sum_{nn}(\delta_{ij} - 1), \qquad (8)$$

где J — энергия сегмента границы, разделяющего соседние контактирующие микроподобласти; δ_{ij} — символ Кронекера с индексами соседних подобластей.

Энергия сегмента не зависит от конкретного соотношения номеров контактирующих микроподобластей. Ее значение постоянно, т. е. взаимная ориентация контактирующих зерен при подсчете энергии границы учитывается по принципу «совпадает — не совпадает». Для соседних подобластей с одинаковой ориентацией ($i = j$) локальный вклад в зернограничную энергию системы нулевой и только на границе зерна, где i не равно j, он приобретает конкретное значение. Выражение (10) используется для подсчета зернограничной энергии системы при проходе по регулярной сетке. На рис. 15 показана картина трансформации структуры поликристаллического материала на заключительной стадии спекания, полученная с использованием метода Монте-Карло [23]. Видно, что на этой стадии рост зерен превалирует над процессом собственно уплотнения (удаление пористости).

В настоящее время метод Монте-Карло становится общепризнанным и часто используется для анализа заключительной стадии спекания и рекристаллизации в поликристаллических материалах. В последних редакциях этого программного продукта [24] учтены и поправлены многие сомнительные аспекты. В частности, с привлечением метода молекулярной динамики уточнены значения энергии сегмента границы J в базовом уравнении (10). Метод в трехмерной постановке может быть использован и в производственной практике для оптимизации режимов термообработки конкретных изделий [24]. Метод распространен на все этапы спекания, включая начальную, промежуточную и заключительную стадии [25]. Кроме того, показана возможность его применения для анализа спекания многочастичных конфигураций. В статье [26] описана оригинальная модификация этого метода, которая применяется для анализа процесса спекания в совокупности с методом конечных элементов.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. ***Галахов, А. В.*** Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / *А. В. Галахов* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.

2. ***Галахов, А. В.*** Структура порошкового компакта. Часть 2. Методы повышения однородности упаковки частиц / *А. В. Галахов* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 34–45.

3. ***Гегузин, Я. Е.*** Физика спекания / *Я. Е. Гегузин.* — М. : Наука, 1984.

4. ***Ивенсен, В. А.*** Феноменология спекания и некоторые вопросы теории / *В. А. Ивенсен.* — М. : Металлургия, 1985.

5. ***Скороход, В. В.*** Реологические основы теории спекания / *В. В. Скороход.* — Киев : Наукова думка, 1972.

6. ***Галахов, А. В.*** Уплотнение материалов с неоднородной пористостью при спекании / *А. В. Галахов, В. Я. Шевченко, Н. М. Жаворонков* // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 311, № 5. — С. 1169–1173.

7. ***Marcworth, A. J.*** Computer simulation of effects of pressure-assisted final-stage densification / *A. J. Marcworth, J. K. McCoy* // J. Mater. Sci. — 1987. — Vol. 22. — P. 488–494.

8. ***Shappel, J. S.*** Particle size distribution effects on sintering rate / *J. S. Shappel, T. A. Ring* // J. App. Phys. — 1986. — Vol. 60, № 1. — P. 383–391.

9. ***Junhong Zhao.*** Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores / *Junhong Zhao, M. P. Harmer* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1988. — Vol. 71, № 2. — P. 113–120.

10. ***Barringer, E. A.*** Formation, packing and sintering of monodispers TiO_2 powders / *E. A. Barringer, H. K. Bowen* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1982. — Vol. 62, № 12. — P. 199–201.

11. ***Slamovich, E. B.*** Densification of large pores: I, Experiments / *E. B. Slamovich, F. F. Lange* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 75, № 9. — P. 2498–2508.

12. ***Kingery, W. D.*** The sintering of crystalline oxides, I. Interactions between grains boundaries and pores / *W. D. Kingery, B. Francois* // In Sintering and related phenomena. — Gordon & Breach. — 1965. — P. 471–496.

13. ***Boschi, A. O.*** Pore stability during the sintering of TiO_2 / *A. O. Boschi, E. Gilbart, W. E. Worrall, R. J. Brook* // High Tech Ceramics. — Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. — 1987. — P. 893–899.

14. ***Kellett, B. J.*** Thermodynamics of Densification: I Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage / *B. J. Kellett, F. F. Lange* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 5. — P. 725–734.

15. ***Lange, F. F.*** Thermodynamics of densification: II, Grain growth in porous compacts and relation to densification / *F. F. Lange, B. J. Kellett* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 5. — P. 735–741.

16. ***Ross, J. W.*** Dinamic computer simulation of viscous flow sintering kinetics / *J. W. Ross, W. A. Miller, G. C. Weatherly* // J. Appl. Phys. — 1981. — Vol. 52, № 6. — P. 3884–3888.

17. ***Jagota, A.*** Simulation of the viscous sintering of two particles / *A. Jagota, P. R. Dawson* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 1. — P. 173–177.

18. ***Martinez-Herrera, J. I.*** Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis / *J. I. Martinez-Herrera, J. J. Derby* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 3. — P. 645–649.

19. ***Fumihiro, Wakai.*** Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering / *Wakai Fumihiro* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 5. — P. 1471–1484.

20. ***Ramakrishnan, N.*** An analysis of pressure sintering by computer simulation / *N. Ramakrishnan, T. Balakrishna Bhat, V. S. Arunachalam* // Acta Metallurgica. — 1984. — Vol. 32, № 3. — P. 357–370.

21. ***Anderson, M. P.*** Computer simulation of grain growth — I. Kinetics / *M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, P. S. Sajhni* // Acta Metallurgica. — 1984. — Vol. 32, № 5. — P. 783–791.

22. ***Srolovitz, D. J.*** Computer simulation of grain growth — II. Grain size distribution, topology, and local dynamics / *D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sajhni, G. S. Grest* // Acta Metallurgica. — 1984. — Vol. 32, № 5. — P. 793–802.

23. ***Hassold, G. N.*** Computer simulation of final-stage sintering: I, Model, kinetics, and microstructure / *G. N. Hassold, I-Wei Chen, D. J. Srolovitz* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 10. — P. 2857–2864.

24. ***Chen, I-Wei.*** Computer simulation of final-stage sintering: II, Influence of initial pore size / *I-Wei Chen, G. N. Hassold, D. J. Srolovitz* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 10. — P. 2865–2872.

25. ***Matsubara, Hideaki.*** Computer simulation studies on sintering and grain growth / *Hideaki Matsubara* // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2005. — Vol. 113, № 4. — P. 263–268.

26. ***Tikare, V.*** Numerical simulation of Solid-state sintering: I, Sintering of three particles / *V. Tikare, M. Braginsky* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 1. — P. 49–53. ■

Получено 17.07.14
© А. В. Галахов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25 – 30 января 2015 г. **г. Дейтона-Бич, США**

ICACC 15 — 39-я конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

www.ceramics.org

К. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **Н. А. Перетокина,** к. т. н. **Е. А. Дороганов,**
д. т. н. **Е. И. Евтушенко, О. Ю. Данилова**

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 666.9:666.762.852]:532.15

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ КАРБИДА КРЕМНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В работе изучено влияние добавок нанокремнезема на реологические свойства суспензий карбида кремния, а также на физико-механические характеристики образцов композитов на ее основе. Установлено, что модифицирование нанокремнеземом вяжущего приводит к снижению его оптимальной концентрации в композиционном материале на 5–10 % при одновременном улучшении эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: *карбид кремния, нанокремнезем, огнеупоры, искусственные керамические вяжущие (ИКВ).*

В различных отраслях техники широко применяются разнообразные материалы на основе карбида кремния. Большинство этих материалов представляют собой гетерогенные композиции, в которых отдельные зерна SiC цементированы связками на основе оксидных, нитридных и сиалоновых систем [1]. Получение этих видов материалов связано с высокотемпературными процессами, которые требуют больших энергозатрат и специального оборудования. Одним из возможных альтернативных методов получения карбидкремниевых материалов является способ, основанный на использовании искусственных керамических вяжущих (ИКВ) карбида кремния, получаемых по технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [2, 3].

Ранее проведенные исследования [4] показали, что на основе карбида кремния можно получать искусственное керамическое вяжущее, которое характеризуется тиксотропно-дилатантным характером реологического поведения, высокой объемной концентрацией твердой фазы (C_V = 0,60 ÷ 0,63) и значительной полидисперсностью ($K_п$ = 5,5); при этом содержание наночастиц, синтезируемых в процессе специального помола, составляет до 0,5 %. Установлено [5], что при модификации ИКВ карбидкремниевого состава огнеупорной глиной [6] можно получать карбидкремниевые композиты с высокими физико-механическими показателями. Поскольку SiC характеризуется повышенной твердостью, в процессе помола синтез наночастиц, которые значительно влияют на свойства получаемого вяжущего, затрудняется [2]. В связи с этим в настоящей работе изучается влияние дополнительного введения (модифицирования) в ИКВ карбидкремниевого состава наночастиц на различные свойства суспензии и композитов на ее основе. В качестве модификатора использовали нанодисперсный кремнезем Ludox (зарегистрированная торговая марка «GRACE Davison») марок SM, HS-40, AS-40 и TMA, который использовали в ряде ранее проведенных исследований [7, 8].

✉
В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

При введении в ИКВ карбида кремния до 1 % нанокремнезема содержание наночастиц в системе увеличивается до 1,5 %, что в 2 раза выше, чем в системе с глинистым модификатором (до 0,75 %), но при этом влажность системы практически не изменяется и остается в пределах 16–17 %. В результате этого можно относительно четко прослеживать влияние наночастиц на реологические свойства ИКВ карбида кремния, что подтверждается данными реологических исследований (рис. 1).

При введении нанодисперсного кремнезема в ИКВ карбида кремния наблюдается изменение эффективной вязкости вяжущего в зависимости от марки нанокремнезема. Так, при использовании марки SM (см. рис. 1, *а*) при концентрации до 0,5 % происходит снижение вязкости практически в 2–3 раза; при этом тип течения практически не изменяется и остается тиксотропно-дилатантным. При повышении содержания SM до 1 % вязкость вяжущего возрастает практически в 4 раза, и система характеризуется ярко выраженным тиксотропным характером течения. Остальные марки нанокремнезема HS, TMA и AS (см. рис. 1, *б–г*) в основном повышают эффективную вязкость вяжущего, особенно в области низких

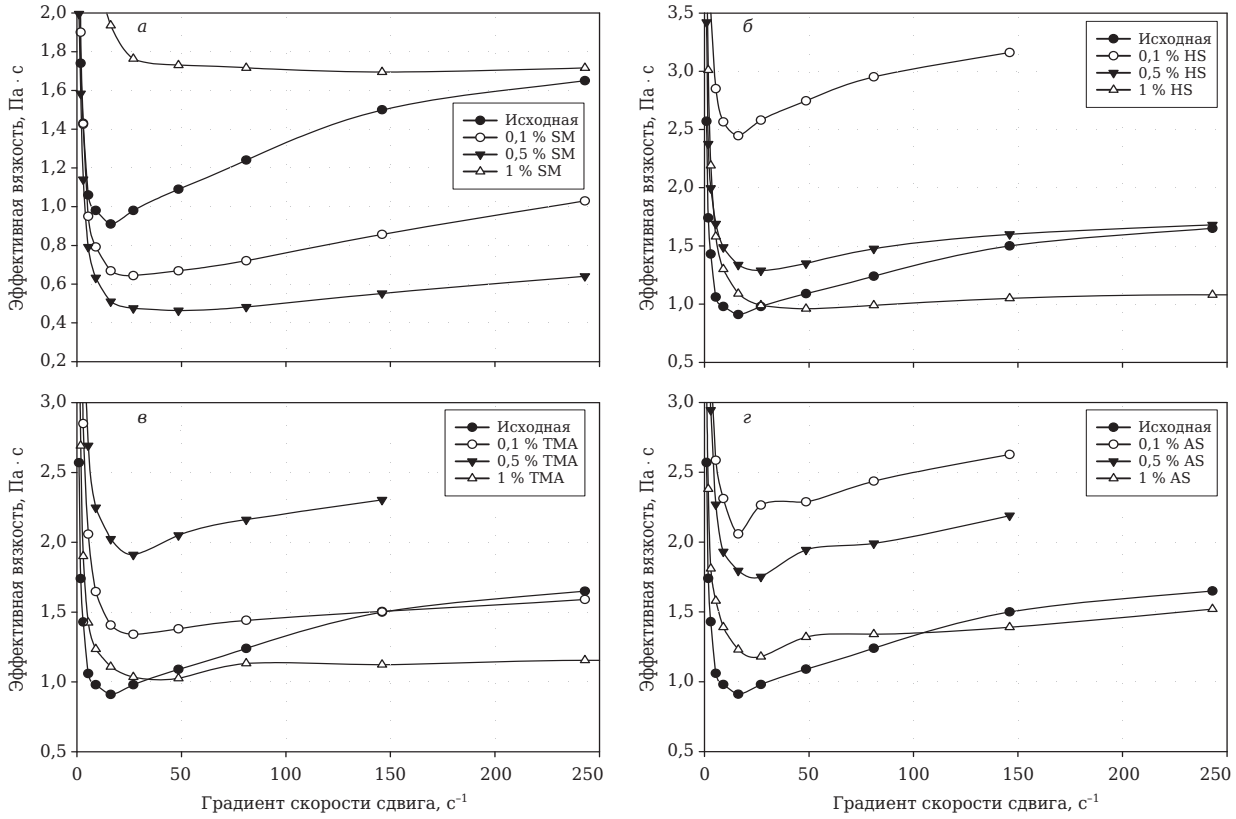


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ карбида кремния с различным содержанием нанокремнезема марок SM (*а*), HS (*б*), TMA (*в*), AS (*г*)

значений градиента скорости сдвига, и не изменяют характера течения системы даже при максимальной концентрации 1 %. Таким образом, минимальные значения эффективной вязкости достигаются при концентрации нанокремнезема марки SM 0,5 %.

Для исследования влияния модифицирующего эффекта нанокремнезема различных марок на основные физико-механические свойства образцов ИКВ карбида кремния после термообработки были отформованы кубы с ребром 30 мм методом шликерного литья в гипсовые формы. Образцы высушивали при 100–110 °С до постоянной массы и обжигали при 1300 °С в окислительной среде, а затем после остывания определяли на них основные физико-механические характеристики (рис. 2). Анализ показал, что в результате дополнительного модифицирования ИКВ карбида кремния нанодисперсным кремнеземом различных марок происходят снижение открытой пористости образцов на 4–11 отн. %, повышение плотности материала на 2–3 отн. %, а также прочности образцов (в некоторых случаях более чем 2,5 раза). Таким образом, оптимальными марками нанодисперсного кремнезема являются SM в количестве 0,5 % и TMA в количестве 1 %. При этом предел прочности при сжатии отливок после термообработки при 1300 °С составляет 140–150 МПа, кажущаяся плотность 2,42–2,44 г/см^3, открытая пористость 22,0–24,5 %.

Одними из важных показателей огнеупорных композиционных материалов являются зерновой состав заполнителя и содержание вяжущего в системе. В данной работе использовали 3-фракционный состав заполнителя на основе карбида кремния, который подбирали по значениям коэффициента упаковки [7, 8]. Заполнитель характеризовался насыпной плотностью 1,90–1,92 г/см^3, коэффициентом упаковки 0,58–0,60 при содержании фракции мельче 0,5 мм 40 %, 0,5–2,5 мм 20 % и 2,5–5,0 мм 40 %. На основе подобранного заполнителя оптимального состава были отформованы образцы-кубы с ребром 30 мм методом вибролитья в гипсовые формы и вибропрессованием. В качестве вяжущего использовали ИКВ, модифицированное 0,5 % нанокремнезема марки SM. В составах для вибролитья содержание вяжущего варьировалось от 70 до 85 %, при этом влажность системы изменялась от 11 до 13 %. При вибропрессовании содержание вяжущего составляло 50–60 %, влажность 8–10 %. Отформованные образцы сушили и подвергали последующей термообработке при 1300 °С, затем на них были определены основные физико-механические характеристики (рис. 3).

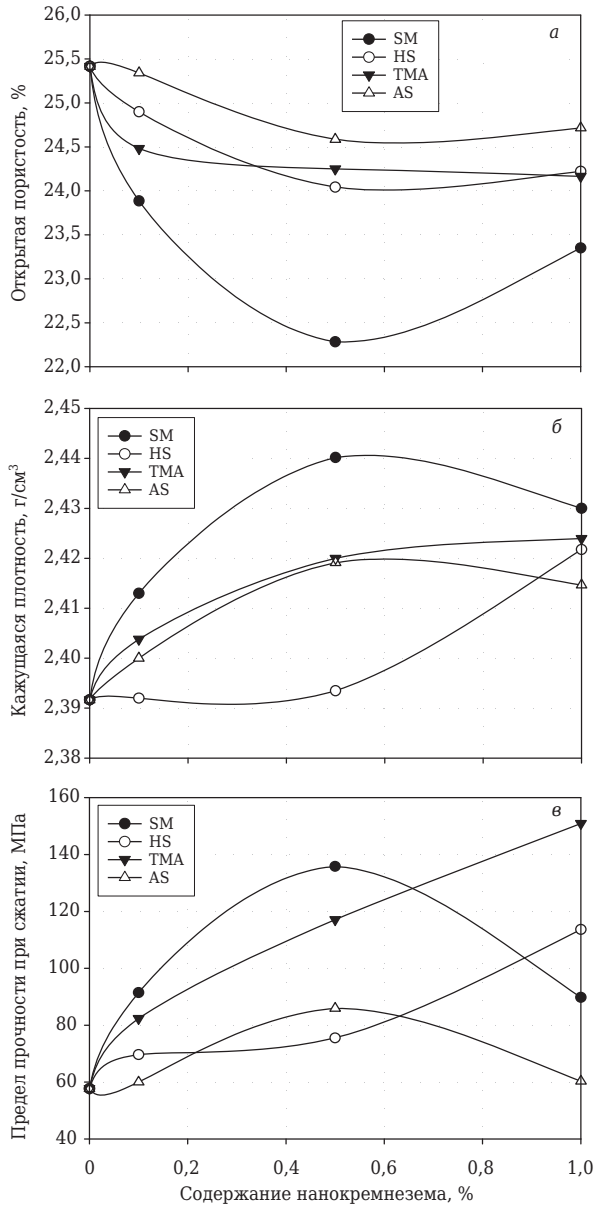


Рис. 2. Зависимости открытой пористости (*а*), кажущейся плотности (*б*) и предела прочности при сжатии (*в*) образцов ИКВ карбида кремния от содержания нанокремнезема различных марок

Анализ представленных данных показал, что метод формования существенно влияет на характер изменения основных физико-механических характеристик. При повышении концентрации ИКВ в системе при вибролитье происходят увеличение открытой пористости (см. рис. 3, *а*) и снижение кажущейся плотности (см. рис. 3, *в*) материала при использовании как модифицированного ИКВ, так и немодифицированного. Прочность модифицированной системы с повышением содержания вяжущего снижается (см. рис. 3, *д*), а у исходного состава наблюдается максимум при 80 % ИКВ. При сопоставительной оценке модифицированной и

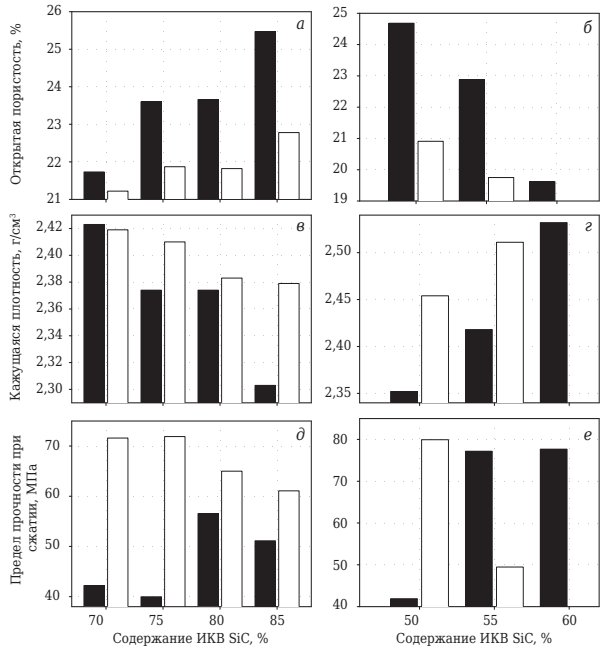


Рис. 3. Диаграммы открытой пористости (*а*, *б*), кажущейся плотности (*в*, *г*), предела прочности при сжатии (*д*, *е*) образцов композиционного материала на основе ИКВ карбида кремния, отформованных вибролитьем (*а*, *в*, *д*) и вибропрессованием (*б*, *г*, *е*): ■ — исходное ИКВ; □ — модифицированное ИКВ

немодифицированной систем установлено, что введение 0,5 % нанокремнезема приводит к снижению открытой пористости композита на 2–12 отн. % и увеличению предела прочности при сжатии на 14–80 отн. %. Из представленных данных, следует, что оптимальным составом для вибролитья является система, содержащая 70–75 % вяжущего на основе ИКВ карбида кремния, при этом образцы композиционного материала после термообработки при 1300 °С характеризуются открытой пористостью 21–22 %, кажущейся плотностью 2,41–2,42 г/см^3 и пределом прочности при сжатии 70–73 МПа.

При использовании вибропрессования характер изменения основных физико-механических характеристик образцов другой. Так, при повышении концентрации вяжущего наблюдаются снижение открытой пористости (см. рис. 3, *б*) и увеличение кажущейся плотности (см. рис. 3, *г*) композита. Увеличение содержания ИКВ приводит к повышению предела прочности при сжатии образцов на основе исходного вяжущего и к снижению этого показателя у образцов на основе модифицированного ИКВ. Использование наномодифицированной суспензии приводит к снижению открытой пористости на 14 отн. % и увеличению кажущейся плотности на 4 отн. %. Максимальный предел прочности при сжатии композиционных материалов составляет 77–80 МПа, при этом у модифицированной системы

наибольшее значение прочности наблюдается при содержании вяжущего 50 %, а у образцов на основе исходной ИКВ этот предел достигается при содержании ИКВ на 5–10 % выше (55–60 %). Таким образом, из вышеприведенного анализа следует, что при использовании метода вибропрессования оптимальное содержание наномодифицированного вяжущего составляет 50 %, при этом открытая пористость составляет 20,5–21,0 %, кажущаяся плотность 2,45 г/см^3, предел прочности при сжатии 80 МПа.

Кроме того, было установлено, что модифицирование ИКВ карбида кремния приводит к улучшению основных физико-механических характеристик композиционных материалов — к снижению открытой пористости до 20,5–22,0 % и увеличению предела прочности при сжатии до 70–80 МПа. При этом оптимальное содержание вяжущего снижается на 5–10 % как при вибролитье, так и при вибропрессовании.

* * *

Исследования проводились в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. ***Андрианов, Н. Т.*** Химическая технология керамики / *Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков* [и др.] — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

2. ***Пивинский, Ю. Е.*** Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2 т. Т. 2 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.

3. ***Дороганов, В. А.*** Разработка и исследование композиционных огнеупорных материалов на основе модифицированных дисперсных систем / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. С. Бельмаз* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 35–41.

Doroganov, V. A. Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed systems / *V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, N. S. Bel'maz* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 431–437.

4. ***Дороганов, В. А.*** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / *В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.

Doroganov, V. A. Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / *V. A. Doroganov, Yu. I. Trepalina* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.

5. ***Дороганов, Е. А***. Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевого состава / *Е. А. Дороганов, В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.

6. ***Дороганов, В. А.*** Огнеупорные керамобетоны. Монография / *В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко.* — Saarbrucken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.

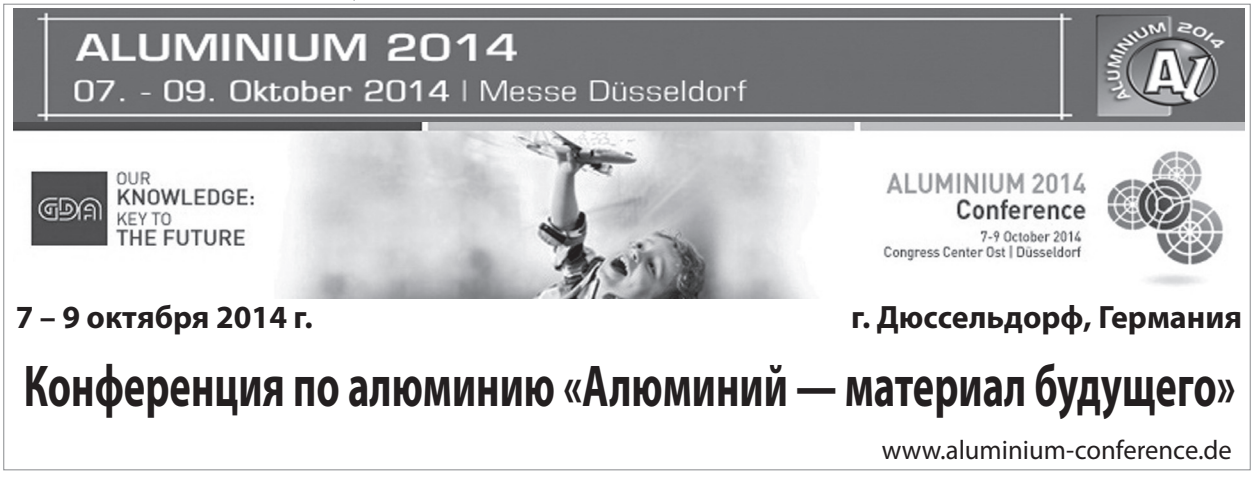
7. ***Дороганов, В. А.*** Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / *В. А. Дороганов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45–49.

Doroganov, V. A. Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica / *V. A. Doroganov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 6. — P. 409–413.

8. ***Онищук, В. И.*** Механизм формирования микроструктуры и твердения стекловидного искусственного вяжущего вещества / *В. И. Онищук, М. В. Месяц, В. А. Дороганов* [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 1. — С. 413–418. ■

Получено 07.05.14
© В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, О. Ю. Данилова, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!

Springer

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

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

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

Редакция

Д. т. н. **С. Н. Григорьев**[1], д. т. н. **В. В. Кузин**[1] (✉), к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**[1], д. фил. **Тибор Салаи**[2], к. д. фил. **Балаж Фаркаш**[2]

[1] *ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия*
[2] *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 2[*1]

Приведены результаты изучения влияния технологических режимов электроэрозионной обработки на точность отверстий малого диаметра в деталях из высокоплотной керамики. Установлено, что повышение напряжения пробоя, коэффициента усиления напряжения, силы пикового тока и рабочего напряжения приводит к неоднозначному изменению диаметра и отклонений от формы отверстий, а также диаметра и высоты конуса на его дне.

Ключевые слова: *высокоплотная керамика, электроэрозионная обработка, точностные параметры.*

Цель работы — исследовать влияние напряжения пробоя, коэффициента усиления напряжения, силы пикового тока и рабочего напряжения электроэрозионной обработки на точностные параметры «глухих» отверстий малого диаметра в высокоплотной оксидно-карбидной керамике.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика проведения экспериментальных исследований подробно описана в части 1 статьи. В настоящем исследовании провели четыре серии экспериментов. В первой серии изменяли напряжение пробоя U_g (gap voltage) в диапазоне от 40 до 100 В, а другие параметры электроэрозионной обработки оставляли неизменными: частота импульсов f = 120 кГц, длительность импульса $t_и$ = 5 мкс, сила пикового тока I = 65 А, рабочее напряжение U = 120 В, энергия импульсов E = 0,105 Дж, коэффициент усиления напряжения k_u = 70, глубина сверления t = 0,5 мм. Во второй серии экспериментов изменяли значение коэффициента усиления напряжения k_u (gain) в диапазоне от 10 до 100, а другие параметры оставляли неизменными: f = 120 кГц, $t_и$ = 5 мкс, I = 65 А, U = 120 В, E = 0,105 Дж, U_g = 80 В, t = 0,5 мм. В третьей серии экспериментов изменяли силу пикового тока I в диапазоне от 20 до 50 А, оставляя постоянными: f = 120 кГц, $t_и$ = 5 мкс, U = 120 В, E = 0,105 Дж, U_g = 80 В, k_u = 70, t = 0,5 мм. В четвертой серии изменяли рабочее напряжение U в диапазоне от 90 до 160 В, а другие параметры не изменяли: f = 120 кГц, $t_и$ = 5 мкс, I = 65 А, E = = 0,105 Дж, U_g = 80 В, k_u = 70, t = 0,5 мм.

Точность изготовленных отверстий оценивали с использованием следующих параметров: диаметр отверстия $D_с$, отклонения от круглости отверстия $\Delta_о$, отклонения профиля продольного сечения отверстия от цилиндрической поверхности $\Delta_п$, диаметра конуса $d_к$, образованного на дне отверстия, высоты конуса h, ширины области повреждений l[*2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования влияния U_g, k_u, I и U на точностные параметры «глухих» отверстий малого диаметра в заготовках из высокоплотной оксидно-карбидной керамики ВОК71 показаны на рис. 1. Рассмотрим полученные зависимости последовательно.

Установлено, что точность «глухих» отверстий в заготовках из ВОК71 значительно ухудшается в диапазоне U_g = 40 ÷ 100 В (см. рис 1, *а*). Наибольшее влияние U_g оказывает на $\Delta_о$,

[*1] Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г.

✉
В. В. Кузин
E-mail: kyzena@port.ru

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

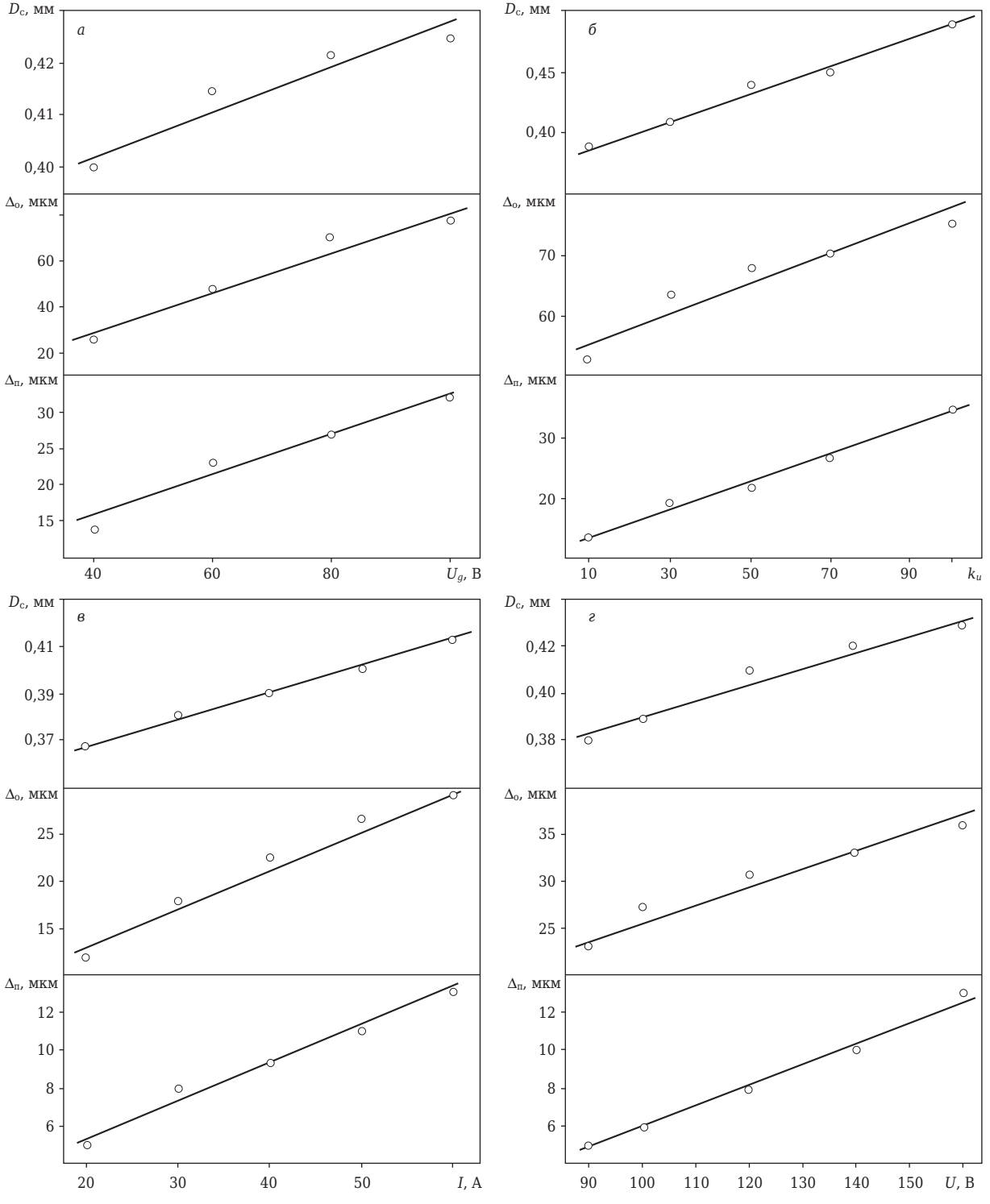


Рис. 1. Влияние напряжения пробоя U_g (*а*), коэффициента усиления напряжения k_u (*б*), силы пикового тока I (*в*) и рабочего напряжения U (*г*) на точностные параметры «глухого» отверстия в заготовке из керамики ВОК71 при электроэрозионной обработке

наименьшее — на D_c, причем эти зависимости с высокой точностью описываются линейной функцией. Увеличение U_g с 40 до 100 В приводит к увеличению D_c на 6 %, причем наименьшее значение D_c (0,40 мм) зафиксировано при электроэрозионной обработке с U_g = 40 В, а наибольшее (0,425 мм) с U_g = 100 В. Наибольшее влияние напряжение пробоя оказывает на отклонение от круглости «глухого» отверстия в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71. Например, при U_g = 40 В Δ_o составляло 27 мкм, а при U_g = 100 В этот параметр увели-

чивается более чем в 2,5 раза и достигает 68 мкм. В несколько меньшей степени увеличение U_g ухудшает отклонение профиля продольного сечения отверстия от цилиндрической поверхности: с повышением U_g от 40 до 100 В зафиксировано увеличение $\Delta_п$ в 2,3 раза — с 14 до 32 мкм.

Результаты исследования влияния k_u на точностные параметры «глухих» отверстий в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71 показаны на рис. 1, *б*. Видно, что с увеличением k_u с 10 до 100 точность отверстий также ухудшается по линейной зависимости. Зафиксировано увеличение $D_с$ с 0,38 до 0,49 мм (в 1,3 раза), $\Delta_о$ с 52 до 76 мкм (в 1,5 раза) и $\Delta_п$ с 13 до 34 мкм (в 2,6 раза) при повышении k_u с 10 до 100.

Результаты исследования влияния I на точностные параметры «глухих» отверстий в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71 показаны на рис. 1, *в*. Наименьшее влияние I оказывает на $D_с$. Видно, что повышение I с 20 до 60 А увеличивает $D_с$ на 12 % (с 0,37 до 0,41 мм). Более интенсивное влияние I оказывает на $\Delta_п$. Например, $\Delta_о$ увеличивается в 2,4 раза (с 12 до 29 мкм), а $\Delta_п$ — в 2,6 раза (с 5 до 13 мкм).

Установлено, что увеличение U с 90 до 160 В приводит к значительному ухудшению точности «глухих» отверстий в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71 (см. рис. 1, *г*). В наименьшей степени это влияние проявляется на изменении $D_с$, а наиболее существенно — на отклонениях от формы отверстия. Например, повышение U с 90 до 160 В приводит к увеличению $D_с$ на 13 %, а $\Delta_о$ и $\Delta_п$ — в 1,6 и 2,5 раза соответственно.

Влияние режимов электроэрозионной обработки на геометрию дна «глухого» отверстия показано на рис. 2 и 3. Результаты этого исследования имеют особый интерес, так как геометрия дна канавки в полной мере коррелирует с геометрией лунки износа на торцевой поверхности электрода-инструмента. Поэтому выявленные закономерности влияния технологических параметров электроэрозионной обработки на диаметр $d_к$ и высоту h конуса на дне «глухого» отверстия в заготовке из керамики ВОК71 целесообразно рассматривать во взаимосвязи с износом электрода-инструмента.

Износ электрода-инструмента и, как следствие, изменение геометрии дна «глухих» отверстий наглядно прослеживаются на микрофотографиях отверстий, обработанных с минимальными и максимальными значениями U_g, k_u, I и U (см. рис. 2). Наиболее активно влияют на величину износа U_g и U, причем эти параметры оказывают разнонаправленное

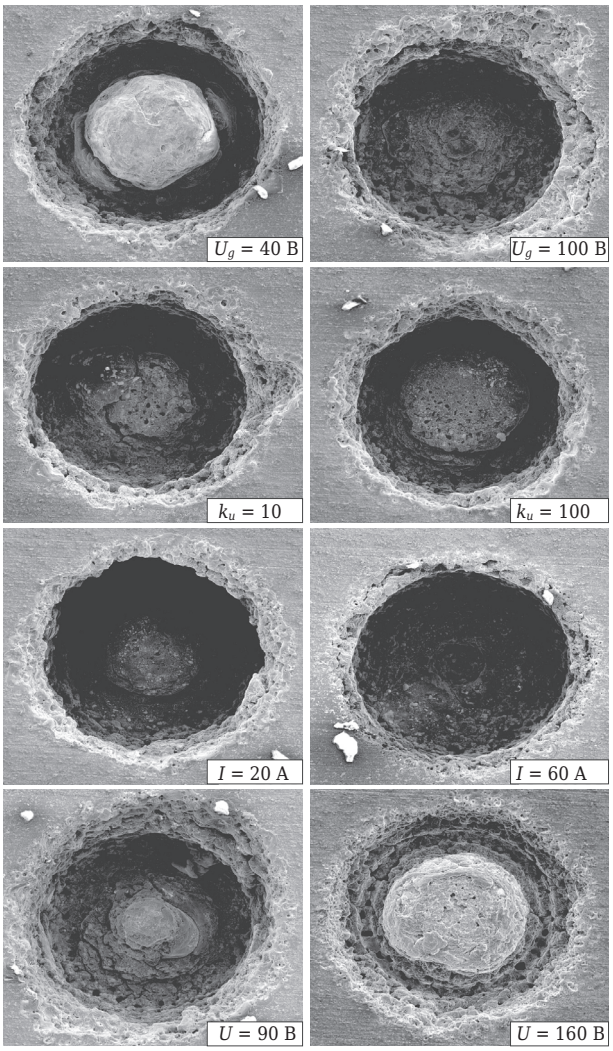


Рис. 2. Влияние технологических параметров электроэрозионного сверления на геометрию дна «глухого» отверстия в заготовке из керамики ВОК71

влияние. Наибольший износ электрода-инструмента проявляется при сверлении отверстия с наименьшим значением U_g (40 В) и наибольшим значением U (160 В). На изменение k_u и I износ электрода-инструмента влияет значительно менее интенсивно. Более детальные результаты этого исследования показаны на рис. 3.

Установлено, что с повышением U_g в диапазоне 40–100 В происходит уменьшение $d_к$ с 0,23 до 0,14 мм и h с 0,36 до 0,13 мм (см. рис. 3, *а*). При повышении k_u с 10 до 100 зафиксировано увеличение $d_к$ в 1,5 раза и h в 1,2 раза (см. рис. 3, *б*). С повышением I с 20 до 60 А значения обоих параметров, описывающих геометрию конуса, уменьшаются в 2,0 раза (см. рис. 3, *в*). При повышении U с 90 до 160 В $d_к$ увеличивается с 0,21 до 0,31 мм, а его h — почти с 0,13 до 0,37 мм (см. рис. 3, *г*). Анализ выявленных зависимостей показал, что они с высокой точностью описываются линейной функцией.

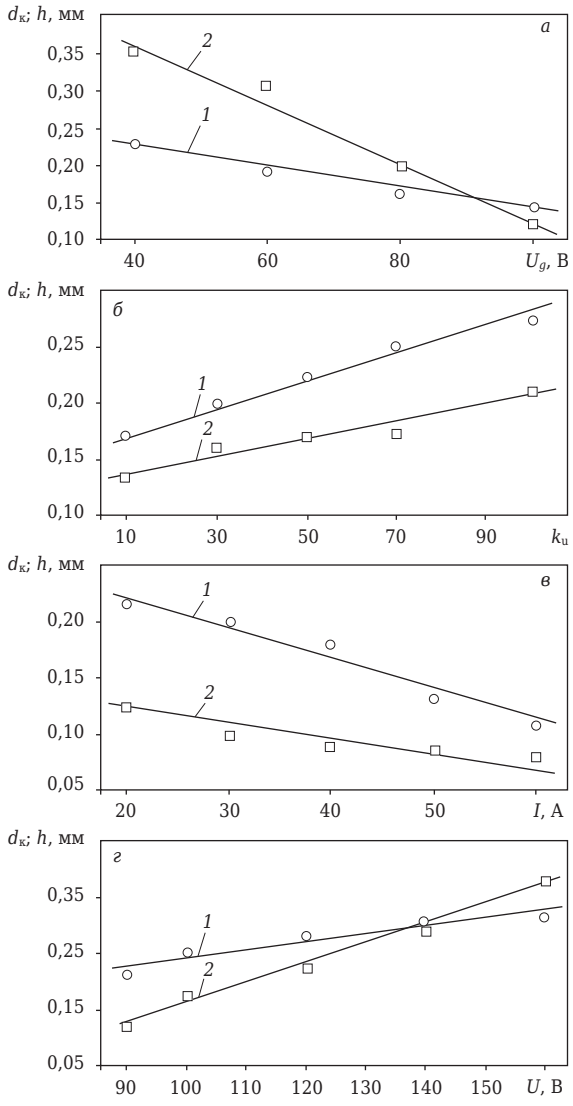


Рис. 3. Влияние технологических параметров электроэрозионного сверления на диаметр $d_к$ (*1*) и высоту h (*2*) конуса на дне «глухого» отверстия в заготовке из керамики ВОК71

Сложное влияние U_g, k_u, I и U на точностные параметры «глухого» отверстия в заготовке из керамики ВОК71 определяют необходимость поиска оптимальных значений технологических параметров электроэрозионного сверления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что напряжение пробоя U_g, коэффициент усиления напряжения k_u, сила пикового тока I и рабочее напряжение U значительно влияют на точность «глухих» отверстий в заготовках из оксидно-карбидной керамики ВОК71.

Повышение U_g в диапазоне 40–100 В приводит к увеличению диаметра отверстия $D_с$ на 6 %, а отклонений от круглости отверстия $\Delta_о$ и профиля продольного сечения от цилиндрической поверхности $\Delta_п$ в 2,5 и 2,3 раза соответственно, но при этом диаметр $d_к$ и высота конуса h на дне отверстия уменьшаются в 1,6 и 2,8 раза соответственно. С повышением k_u в диапазоне 10–100 происходит увеличение $D_с$, $\Delta_о$, $\Delta_п$, $d_к$ и h в 1,3; 1,5; 2,6; 1,5 и 1,2 раза соответственно. С повышением I в диапазоне 20–60 А точностные параметры отверстий $D_с$, $\Delta_о$ и $\Delta_п$ увеличиваются в 1,12, 2,4 и 2,6 раза соответственно, а параметры конуса на дне отверстия $d_к$ и h уменьшаются в 2,0 и 1,6 раза соответственно. С повышением U с 90 до 160 В значения всех точностных параметров отверстия увеличиваются: $D_с$ на 13 %, $\Delta_о$ в 1,6 раза, $\Delta_п$ в 2,6 раза, $d_к$ в 1,5 раза, h в 3,0 раза.

Результаты исследования определяют необходимость оптимизации технологических параметров электроэрозионного сверления отверстий в деталях из высокоплотной керамики для обеспечения их точности. ■

* * *

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

(Продолжение следует)

Получено 25.06.14
© С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, Тибор Салаи, Балаж Фаркаш, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

75-я конференция по проблемам стекольной промышленности

3–6 ноября 2014 г. г. Колумбус, штат Огайо, США

Могажи Пиус Бамиделе[1] (✉), Жамиру Тамба[1], Десай Давуд[1], Садику Ротими[2]

[1] *Отделение машиностроения, Чванский университет технологии, Претория, Южная Африка*
[2] *Отделение технологии полимеров, Чванский университет технологии, Претория, Южная Африка*

УДК 666.3/.7:621.43(68)

ОБЗОР МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ БЛОКА ЦИЛИНДРОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ

Благодаря таким свойствам керамических материалов, как коррозионная стойкость, стойкость к окислению при высоких температурах, к износу и низкая относительная плотность, они представляют большой интерес для применения, например, в качестве изоляции камеры сгорания блока цилиндров автомобильного двигателя. Недостатки керамических материалов, например низкий показатель вязкости разрушения, можно устранить с помощью различных методов упрочнения. Представлен обзор некоторых материалов, применяемых для изоляции камеры сгорания блока цилиндров автомобильного двигателя, а также технологий нанесения керамических покрытий и механизмов упрочнения керамических материалов, применяемых для изоляции блока цилиндров автомобильного двигателя. Особое внимание уделено методологиям, сильным и слабым сторонам.

Ключевые слова: *керамические материалы, механизм упрочнения, изоляция камеры сгорания, двигатель внутреннего сгорания (ДВС), высокотехнологичная керамика.*

ВВЕДЕНИЕ

Блок цилиндров обеспечивает движение транспортного средства [1], работающего на двигателе внутреннего сгорания (ДВС). Блок представляет собой отлитую деталь, в которой располагаются цилиндры и их компоненты внутри охлаждаемого и смазываемого картера двигателя [2]. Чтобы блок цилиндров соответствовал таким функциональным требованиям, как продолжительный срок службы транспортного средства, надежное укрытие внутренних движущихся деталей и жидкостей, легкость в обслуживании, а также мог противостоять давлению, образующемуся в ходе процесса сгорания, конструкционные материалы, используемые для его производства, должны обладать высокими прочностью, коэффициентом упругости, стойкостью к истиранию и коррозии [3]. Эти материалы должны также иметь низкие плотность, ТКЛР и теплопроводность [4]. Хорошая обрабатываемость и способность металлического сплава к отливанию также являются важными факторами для подбора соответствующего материала, так как чем труднее он обрабатывается, тем выше стоимость производства [5]. Вдобавок к вышеперечисленным свойствам сплавы должны также обладать хорошим показателем демпфирования колебаний, чтобы поглощать вибрацию движущихся деталей [6]. На рис. 1 показан четырехцилиндровый блок ДВС.

Исследования по снижению затрат, количества потребляемого топлива в ДВС и по обновлению технологий продолжаются. В настоящее время интенсифицировались работы, направленные на улучшение эффективности работы двигателя за счет конструкционных модификаций. Например, параллельно разработке передовой керамики быстро увеличивается применение керамических покрытий в ДВС [7]. Для улучшения характеристик двигателя энергию топлива необходимо как можно быстрее пре-

✉
Могажи Пиус Бамиделе
E-mail: MogajiPB@tut.ac.za

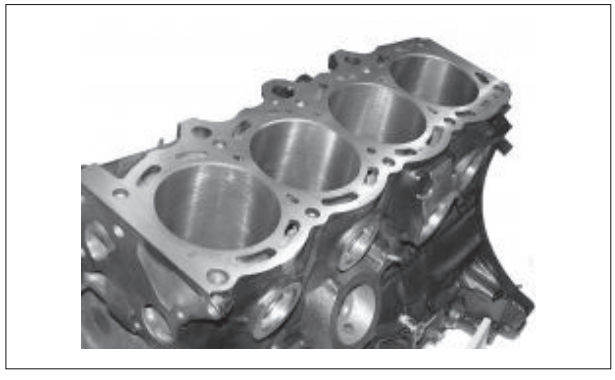


Рис. 1. Четырехцилиндровый блок ДВС

Таблица 1. **Некоторые свойства высокотехнологичной керамики**

Материал	Температура плавления, °С	Плотность, г/см^3	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Вязкость разрушения, МПа · м$^{1/2}$	Твердость, кг/мм^2
SiO_2	500	2,20	48	7,2	0,5	650
Al_2O_3	2050	3,96	250–300	36–40	4,5	1300
ZrO_2	2700	5,60	113–130	17–25	6,9	1200
SiC	3000	3,20	310	40–44	3,4	2800
Si_3N_4	1900	3,24	410	30–70	5,0	1300

вращать в механическую энергию. Покрытие камеры сгорания керамическими материалами с низкой теплопроводностью приводит к повышению температуры и давления в цилиндрах ДВС. Следовательно, происходит увеличение КПД двигателя [8]. Керамические покрытия, применяемые в камерах сгорания дизельных двигателей, предназначены для снижения нагрева, идущего от цилиндров к системе охлаждения двигателя. В будущем системы охлаждения двигателей исчезнут из ДВС благодаря разработке передовой керамики [9]. Можно ожидать, что мощность ДВС увеличится, а его масса и стоимость снизятся в результате устранения элементов системы охлаждения (насос системы охлаждения, вентилятор, водяная рубашка, радиаторы и т. д.) [10, 11]. Запуск двигателя облегчится, как это происходит в дизельных двигателях с керамическим покрытием и укороченной задержкой зажигания благодаря повышению температуры после сжатия в результате снижения отвода тепла [12]. Можно добиться более тихой работы двигателя, так как происходит уменьшение детонации и шума в результате неконтролируемого сгорания [13]. Двигатель может работать при более низких коэффициентах сжатия благодаря укорочению задержки зажигания. Таким образом, можно добиться увеличения механического КПД и экономии топлива [14]. Еще одна важная тема при рассмотрении ДВС — снижение выделения продуктов сгорания с отработавшими газами. Повышение температуры в камере сгорания ДВС с керамическим покрытием обеспечивает снижение выбросов сажи и оксида углерода. При повышении температуры отработанных газов улучшаются турбонаддув и общий показатель теплового КПД [15].

Прочность материала зависит от его микроструктуры. Инженерная конструкция, на которую нанесен тот или иной материал, может изменять эту микроструктуру [16]. Среди множества механизмов упрочнения, изменяющих прочность материала, следует назвать механизм упрочнения межзеренных границ [17]. Ниже пойдет речь о механизме упрочнения керамических материалов для изоляции камеры сгорания блока цилиндров автомобильного двигателя.

НЕКОТОРЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ БЛОКА ЦИЛИНДРОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ

Керамика используется почти с самого начала применения двигателей с низким показателем отвода тепла [18]. Керамические материалы обладают низкой массой и пониженной теплопроводностью по сравнению с материалами, из которых изготавливают обычные двигатели [10]. В настоящее время сделаны важные открытия, касающиеся качества керамических материалов [19]. В последней четверти XX века было начато производство новых материалов, получивших название «высокотехнологичная керамика» [20]. Высокотехнологичная керамика характеризуется устойчивостью к воздействию высоких температур, повышенными химической стабильностью и твердостью, низкой пористостью, устойчивостью к износу, низкой теплопроводностью и повышенным пределом прочности при сжатии [21]. Сырье для производства такой керамики можно найти в окружающей среде.

Высокотехнологичная керамика состоит из оксидов высокой степени чистоты, таких как Al_2O_3, ZrO_2, MgO, BeO, а также неоксидов. Некоторые свойства высокотехнологичной керамики представлены в табл. 1 [22]. Диоксид циркония занимает важное место среди материалов для формирования покрытий, обладает особыми свойствами и применяется в специальных областях [23]. Наиболее важное свойство ZrO_2, если рассматривать его в качестве керамического покрытия в ДВС, — термостойкость. Керамика, содержащая ZrO_2, обладает высокой температурой плавления и устойчивостью к термоударам [24], а также имеет хорошие показатели стойкости к коррозионному и эрозионному воздействию. Используется в дизельных двигателях и лопастях турбин для снижения теплопередачи [8].

ZrO_2. Обнаруживается в трех кристаллических структурах (рис. 2): моноклинной (*m*), тетра-

гональной (*t*) и кубической (*c*). Моноклинная структура стабильна в диапазоне от комнатной температуры до 1170 °С, затем выше 1170 °С превращается в тетрагональную. Тетрагональная структура стабильна до 2379 °С, а при более высоких температурах превращается в кубическую. Обычно трещины наблюдаются во время изменения фаз, поскольку в процессе перехода из моноклинной структуры в тетрагональную объем изменяется на 8 % [25]. Чтобы не допустить этого и придать кубической структуре ZrO_2 стабильность при комнатной температуре, вводят добавки CaO, MgO, Y_2O_3, оксидов РЗЭ. Керамические материалы на основе ZrO_2, стабилизированные Y_2O_3, обладают лучшими свойствами, чем стабилизированные MgO и CaO [26, 27].

Y_2O_3. Точка плавления 2410 °С. Очень стабилен на воздухе, растворяется в кислотах и поглощает CO_2. Используется в лампах Нернста в качестве нити накала (сплав с небольшими количествами ZrO_2 и ThO_2). Первичные минералы Y_2O_3 — гадолинит, ксенотайм (xenotime) и фергусонит (fergusonite). Кубическая структура Y_2O_3 очень огнеупорна [28].

MgO. Наиболее часто встречающийся огнеупорный оксид. Точка плавления 2800 °С, ТКЛР очень высок, легко восстанавливается при высоких температурах и испаряется при 2300–2400 °С. При высоких температурах устойчив к воздействию неорганических кислот, кислых газов, средних солей и влаги. При контакте с углеродом стабилен до 1800 °С. Быстро вступает в реакцию с углеродами и карбидами при температурах выше 2000 °С. Наиболее важные минералы — магнезит, асбест, тальк, доломит, шпинель.

Al_2O_3. Точка плавления примерно 2000 °С. Очень стоек к механическим нагрузкам и химическому воздействию в среднем диапазоне температур. Относительно низкая точка плавления ограничивает его применение. Не растворяется в воде, неорганических кислотах и щелочах при условии, что подвергнут достаточной степени обжига. Обнаруживается в виде корунда вместе с силикатами, а также в виде соединений в боксите, диаспоре, криолите, силлиманите, кианите, нефелине и во многих других минералах. Чем выше степень чистоты Al_2O_3, тем выше его стойкость к износу, воздействию высоких температур и электричества.

BeO. Обладает высокими стойкостью к восстановлению и термостойкостью. Точка плавления 2550 °С. Наиболее стоек к восстановлению углеродом при высоких температурах. Электропроводность очень низкая, механические свойства не изменяются до 1600 °С. Один из оксидов, обладающих высоким пределом прочности при сжатии при этой температуре. Хороший огнеупорный материал для выплавки металлов, так как очень стоек к химическому воздействию [27].

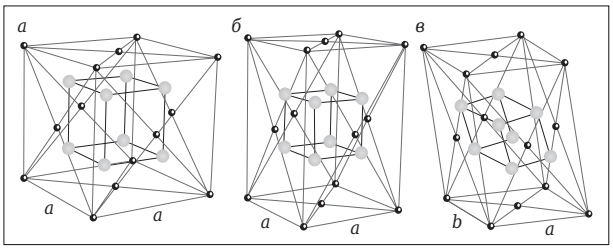


Рис. 2. Кубическая, тетрагональная и моноклинная структура ZrO_2

НЕКОТОРЫЕ ИЗВЕСТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ДВС

Керамические покрытия, применяемые для снижения теплопередачи, подразделяются на две группы: покрытия толщиной до 0,5 мм и толщиной 5–6 мм [29]. Тонкие покрытия применяют в газовых турбинах, днищах поршней, головках цилиндров и клапанах карбюраторных и дизельных двигателей. На заре применения керамических покрытий для снижения отвода тепла из двигателей применяли толстые покрытия из монолитной керамики, которые наносили на детали двигателя. Позже стало ясно, что такие покрытия не подходят для условий эксплуатации дизельных двигателей. Поэтому начались поиски новых подходов [26, 30].

Нанесение покрытия путем химического осаждения из паровой (газовой) фазы (CVD)
Этот метод обеспечивает нанесение плотных покрытий на материалы благодаря разложению газов, подаваемых при относительно высоком давлении. Газообразные соединения наносимых материалов подаются на поверхность подложки и образуют покрытие в результате тепловой реакции. Побочные продукты реакции удаляются из системы. Это очень универсальный процесс, с помощью которого можно получать различные покрытия, порошки, волокна и монолитные детали. CVD-методом можно получать почти все виды металлических и неметаллических элементов, включая углерод и кремний, а также такие соединения, как карбиды, нитриды, бориды, оксиды и др. [31].

Нанесение покрытия осаждением из паров
При использовании этой технологии происходит перенос материала на атомном уровне.

Процесс состоит из следующих четырех стадий: **напыление** (материал покрытия наносится с помощью высокоэнергетического источника в виде пучка электронов или ионов, который срывает атомы с поверхности цели прежде, чем испарить их); **перенос** (движение испаренных атомов от цели к подложке, на которую наносится покрытие); **реакция** (покрытия из металлов окисляют, азотируют, обезуглероживают новые цели из металла. Атомы металла вступают в реакцию с соответствующими газами во время стадии переноса); **осаждение покрытия** (образование покрытия на поверхности подложки).

Процесс газопламенного напыления

Пламя горения является источником тепла для расплавления материала покрытия, который может быть в виде прутка, проволоки или порошка. При применении проволоки или прутка специальный механизм подает материал в камеру сгорания, где пламя расплавляет и приводит частицы в движение (благодаря большой скорости потока газов), в результате чего образуется металлизированное покрытие. Возможно применение порошка, который переносится с помощью дополнительного источника газа (обычно азота) из бункера в распылитель с последующим сгоранием и отложением в виде покрытия [8].

Процесс распыления и наплавления

Этот процесс, состоящий из комбинации двух стадий, когда материал покрытия сначала напыляется с помощью пламенного напыления (или плазменного напыления) и сразу после напыления подвергается плавлению с помощью ацетилено-кислородной горелки, индукционного нагрева или тепловой обработки в печи (которая обычно находится в восстановительной атмосфере или в вакууме). Температура наплавления велика, часто до 1300 °С, но при этом могут получаться более толстые покрытия (до 2000 мкм) высокой степени твердости. Плюсы этой технологии заключаются в создании абсолютно плотной микроструктуры и в высокой силе сцепления покрытия с подложкой. Основной недостаток — высокие температуры, которые приходится выдерживать подложке на стадии сплавления [31].

Нанесение покрытия напылением металла при высокой температуре с помощью высокоскоростной ацетилено-кислородной горелки

Это еще один вид газопламенного напыления. Материал покрытия используется в виде порошка. Эту технологию подразделяют на два типа: взрывное (пульсовое) нанесение покрытия напылением металла при высокой температуре с помощью высокоскоростной ацетилено-кислородной горелки и высокотемпературное нанесение при непрерывном горении. Разница между двумя системами состоит в типе газообразного топлива и в системах охлаждения. Кроме того, в системе взрывного типа горение поддерживается с помощью синхронизированной искры, которая детонирует смесь частиц и газа [26, 32].

Технология плазменного напыления покрытия

Плазма, которую часто называют четвертым состоянием вещества, состоит из нейтральных атомов, положительных ионов и свободных электронов. Плазма генерируется, когда в газ подается достаточная энергия, которая ионизирует его, в результате чего электроны и ионы начинают существовать независимо друг от друга. Примерно 98 % видимой части Вселенной существует в форме плазмы. Плазма встречается на земле в виде северного полярного сияния и молнии. Примеры плазмы, созданной человеком, — неоновые и флуоресцентные трубки и лампы. Равновесная (термическая) плазма — это такое состояние, при котором энергетические уровни электронов, тяжелых частиц и ионов одинаковы. Более высокие уровни переноса ионов значительно усиливают кинетическую энергию газа по сравнению с тем, что наблюдается во время столкновения электронов. Плазма с более высокой температурой электронов, хотя и является активной, не дает более высокие уровни переноса энергии, свойственные частицам малой массы. Источниками энергии для создания термической плазмы обычно являются электрические дуги, разряды в постоянном электрическом поле и высокочастотные разряды. Термическую плазму можно также генерировать с помощью микроволн, гамма-излучения и электрических дуг на основе переменного тока [31].

НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Чтобы компенсировать низкий показатель вязкости разрушения керамических материалов, используются различные механизмы упрочнения. О них речь пойдет ниже.

Метод упрочнения с помощью пьезоэлектрики

Разработан новый подход к упрочнению керамики с использованием пьезоэлектрического

кристалла вторичной фазы, который вводится в матрицу керамики в качестве упрочняющей фазы. Благодаря этому K_{Ic} возрастает до 5,1 МПа · м$^{1/2}$ [33]. Все механизмы упрочнения керамики базируются на принципе рассеяния энергии / баланса энергии (Бехер и Ам; Becher & Am, 1991). Прочность композитной керамики можно выразить следующим образом:

$$K_{Ic} = [E^c (J^m + \Delta J)]^{1/2}, \quad (1)$$

где K_{Ic} — общая прочность композитной керамики; E^c — коэффициент Юнга; J^m — изменение энергии, вызванное распространением трещины в матрице; ΔJ — прирост изменения энергии в результате присутствия вторичной фазы, которая может играть роль упрочняющей фазы, но посредством других механизмов.

Расширив понятие рассеяния энергии, можно разработать альтернативные подходы к керамике, в матрицу которой введен пьезоэлектрический материал вторичной фазы, а упрочнение осуществляется путем рассеяния энергии благодаря пьезоэлектрическому эффекту [34]. Ту часть механической энергии, которая вызывает распространение трещины, можно превратить в электрическую энергию или рассеять путем трансформации сегнетоэластической фазы под воздействием напряжений и путем сдвига доменной стенки. Это впоследствии приводит к усилению стойкости к возникновению трещин.

Вязкость разрушения композитной керамики можно выразить в виде более расширенной формулы (1):

$$K_{Ic} = [E^c (J^m + \Delta J + \Delta J^{piezo})]^{1/2}, \quad (2)$$

где ΔJ^{piezo} — энергия, рассеянная под воздействием пьезоэлектрического эффекта.

Этот уникальный механизм упрочнения можно назвать пьезоэлектрическим механизмом рассеяния энергии (Чен и Янг — Chen & Yang, 1997).

Метод образования связей между частицами

Авторы статьи [35] работали по проблеме создания связей между частицами, в ходе чего образуется поверхность, защищенная от образования трещин, когда наночастицы перекрывают распространяющуюся трещину за ее вершиной. Это еще один механизм упрочнения керамических нанокомпозитов. Прочность ΔK усиливается при перекрывании трещин [36]:

$$\Delta K = \varsigma \sigma_s l_s^{1/2}, \quad (3)$$

где ς — постоянная величина разряда единиц; σ_s — защитная нагрузка; l_s — длина защитной зоны.

Упрочнение керамики на основе энергетического равновесия Гриффита (Griffith's energy equilibrium)

Механизмы упрочнения нанокомпозитов на основе керамики базируются на энергетическом равновесии Гриффита и на остаточной нагрузке вокруг наночастиц вторичной фазы, диспергированных в зернах матрицы. Особо были проанализированы остаточные тепловые напряжения вокруг сферически диспергированных частиц в пределах концентрической сферы матричного зерна. Это было сделано для того, чтобы выяснить воздействие остаточных напряжений на увеличение жесткости во фронтальной зоне процесса, в результате чего происходит образование нанотрещин, а также на механизм упрочнения, вызываемый образованием смещений. В ходе анализа данных было обнаружено, что соотношение ТКЛР частицы и матрицы оказывает заметное воздействие на остаточные напряжения и что остаточные напряжения были такой величины, что смогли генерировать дефекты кристаллической решетки. Причем смещения вокруг частиц в керамике и наночастиц внутри матрицы привели к смещениям только вокруг частиц [37].

Метод дислокации субграниц

Авторы статьи [38] разработали технологию для улучшения вязкости разрушения областей субповерхностей керамических материалов. На поверхность различных керамических материалов (отдельных кристаллов Al_2O_3 и Si, спеченных поликристаллов Al_2O_3 и Si_3N_4) было оказано воздействие с помощью твердых керамических частиц при комнатной температуре. При этом использовали технологию дробеструйной обработки. Важным моментом является создание соответствующих условий для дробеструйной обработки и отжига, причем K_{Ic} можно увеличить примерно в 4 раза. В табл. 2 приведена оптимальная величина K_{Ic}, полученная при условиях, применяемых при таком подходе [38]. Наибольшая величина K_{Ic} равнялась 15 МПа · м$^{1/2}$ и была замечена у спеченных поликристаллов Si_3N_4. Этот показатель гораздо выше, чем K_{Ic} ZrO_2 (~8 МПа · м$^{1/2}$), и выше, чем K_{Ic} типичных хрупких металлических материалов (10–12 МПа · м$^{1/2}$) [39].

Метод упрочнения путем образования in situ β-карбида кремния

Производство композитов на основе керамической матрицы, упрочненных с помощью образования in situ β-карбида кремния, и исследование их характеристик осуществлены авторами публикации [40]. Им удалось создать компози-

Таблица 2. **Упрочнение материалов [38]**

Материал	Температура отжига, K	Вязкость разрушения K_{Ic}, МПа · м$^{1/2}$		
		в исходном состоянии (*a*)	после упрочнения (*b*)	коэффициент улучшения (*b*/*a*)
Монокристалл:				
Al_2O_3	1673	0,9	3,7	4,0
Si	1673	0,9	1,9	2,1
Спеченный поликристалл:				
Al_2O_3 (99,99 %)	1473	3,0	4,3	1,4
Si_3N_4	1573	5,9	15,2	2,6

Таблица 3. **Информация о существующих методах упрочнения керамических материалов**

Исследователи, год	Применяемая методология	Сильные стороны	Слабые стороны
Хе и др., 1997 г.	Создание связей по наклонной плоскости	Имеются надежные данные по улучшению свойств	Исходят из концепции, что стойкость можно смоделировать
Чен и Яанг, 1997 г.	Пьезоэлектрический подход	Значительное увеличение показателя K_{Ic}	Появление некоторых фаз усложняет проблему
Охьи и др., 1998 г.	Механизм построения связей между частицами	Очень высокие напряжения в защитном покрытии и резкое увеличение показателя K_{Ic}	Трудно оценить размер исходного дефекта
Авахи и др., 2002 г.	Равновесие энергии по Гриффиту	Прочность и K_{Ic} нанокомпозита увеличиваются	Зависит только от образования смещения вокруг частиц вторичной фазы
Моон и др., 2004 г.	Субграницы по смещениям	Значительно возрастает K_{Ic} области субповерхности	Технология очень сложна
Чонгай, 2005 г.	Остаточное термическое напряжение	В керамическом композите наблюдается значительный механизм упрочнения	Эффективно только в том случае, когда диспергированных частиц больше, чем ТКЛР матричного зерна
Шариф и др., 2008 г.	Образование in situ β-карбида кремния	Значительно улучшаются твердость и K_{Ic}	Сложный и дорогостоящий процесс

ты из керамической матрицы на основе ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3, путем образования in situ SiC и его дисперсии, а также путем улучшения механических свойств с помощью уплотнения при высокой температуре на изостатическом прессе. Упрочнение в результате образования β-SiC и уплотнение на изостатическом прессе привели к увеличению твердости композитов. Средний показатель K_{Ic}, полученный по композитам Z30, Z60 и Z90, составил соответственно 9,39, 10,59 и 10,60 МПа · м$^{1/2}$. Показатель вязкости разрушения ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3, равняется 8 МПа · м$^{1/2}$. Следовательно, благодаря этому подходу повысился показатель K_{Ic}. Улучшения показателя удалось добиться не только в результате блокировки распространения трещин (образующихся в результате смещения) с помощью однородной дисперсии образовавшихся in situ частиц β-SiC, имеющих высокий коэффициент Юнга, но и в результате фазового превращения *t*-ZrO_2 в *m*-ZrO_2. Это превращение ускорено остаточными напряжениями, возникающими в результате разницы ТКЛР TZ-3YS и SiC [41].

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ СТОРОНЫ СУЩЕСТВУЮЩИХ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ МЕТОДОВ

В табл. 3 приведена информация о методологии, сильных и слабых сторонах некоторых существующих методов упрочнения керамических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор некоторых существующих в настоящее время керамических материалов, применяемых для изоляции камеры горения блока цилиндров автомобильного двигателя. Дана подробная информация по механизмам упрочнения керамических материалов. Хотя

механизмы упрочнения способны значительно улучшить K_{Ic} керамических композитных материалов, но это все еще связано с множеством проблем. Это надежды на концепцию, что прочностные характеристики можно смоделировать; появление некоторых фаз, усложняющих задачу; трудности в оценке размеров исходного дефекта; тот факт, что действенность механизма прочности зависит только от генерирования смещений вокруг частиц вторичных фаз; тот факт, что механизм действует, только когда тепловое расширение диспергированных частиц больше, чем тепловое расширение матричного зерна. Дальнейшие исследования направлены на разработку технологии, сочетающей имеющиеся методы, с целью производства улучшенного керамического композита, с помощью которого станет возможным устранить некоторые из проблем по изоляции камеры горения блока цилиндров ДВС.

Библиографический список

1. ***McMahon, M.*** The automotive engine block. Conjecture corporation. Engine rebuild shop plainfield / *M. McMahon.* — Naperville, Bolingbrook, IL. 2014. — P. 2–3.

2. ***Wilhelm, M.*** Materials used in Automobile manufacture — current state and perspectives // Journal De physique IV. — 1993. — Vol. 3.

3. ***Christopher, S.*** Cast in foam / *S. Christopher* // Automotive Design & Production. — 2003. — Vol. 2, № 3.

4. ***Anonymous.*** Magnesium alloy resists high temperature in engine blocks / *Anonymous* // Advanced material and Processes. — 2003. — P. 17.

5. ***Anyalebechi, P. N.*** Essentials of Materials Science &Engineering. — 2005. — P. 94.

6. ***Hieu, N.*** Manufacturing Processes and Engineering materials used in Automotive Engine Blocks / *N. Hieu.* — Term paper: EGR250 — material Science and Engineering Section B., 2005.

7. ***Chiang, Y. M.*** Fundamental Research Needs in Ceramics: Report from the 1997 NSF Workshop / *Y. M. Chiang, K. Jakus.* — 2012. — Available at : http://www.unix.ecs.

8. ***Murat, C.*** Ceramic coating application and research fields for internal combustion engines / *C. Murat, S. S. Mustafa, C. Eyub, K. Huseyin, S. Ozgur* // Intech Journal of ceramics. — 2012. — Vol. 3, № 2.

9. ***Gonzons, G. A.*** Multiscale Modeling of Armor Ceramics: Focus on AlON / *G. A. Gonzons, J. W. McCauley, I. G. Batyrev* // ARL Tech Report, ARLRP-337, 2011. — P. 1–11.

10. ***Gataowski, J. A.*** Evaluation of a Selectively Cooled Single Cylinder 0.5 L Diesel Engine / *J. A. Gataowski* // SAE, Paper 900693, USA, 1990.

11. ***Schwarz, E.*** Combustion and Performance Characteristics of a Low Heat Rejection Engine / *E. Schwarz, M. Reid, W. Bryzik, E. Danielson* // SAE, Paper 930988, USA, 1993.

12. ***Hippel, A. R.*** Ceramics / *A. R. Hippel.* — Dielectric Materials and Applications. Technology Press (M.I.T.) and John Wiley & Sons, 1954

13. ***Lampman, S.*** Tuning Up the Metals in Auto Engines / *S. Lampman* // Advanced Materials & Processes. — 1991. — P. 17.

14. ***Büyükkaya, E.*** Effects of Thermal Barrier Coating to Exhaust Emissions of a Turbocharged Diesel Engine / *E. Büyükkaya, H. Yaşar, V. Çelik, M. Ekmekci* // 5 International Combustion Symposium, Bursa, Turkey, 21–23 July 1997. — P. 21–23.

15. ***George, G.*** Iron engines may be in your future / *G. George* // Tooling & Production. — 2003. — Vol. 69, issue 9. — P. 26.

16. ***Chonghai, X.*** Effects of particle size and Matrix grain size and volume fraction of particles on the toughening of ceramic composite by thermal residual stress / X. *Chonghai* // Ceramic International. — 2005. — Vol. 31. — P. 537–542.

17. ***Schneider, C., Prange, W.*** Thyssen Technische Berichte, 1992. — Heft 1. — P. 97–106.

18. ***Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R.*** Introduction to Ceramics, 2006. — 690 p. (Wiley-Interscience, 2nd Edition).

19. ***Rohrer, G. S.*** Challenges in Ceramic science: A report from the workshop on emerging research areas in ceramics / *G. S. Rohrer, M. Affatigato, R. K. Bordia* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 95, № 12. — P. 3699–3712.

20. ***Niihara, K.*** / *K. Niihara, T. Ohji, Y. Sakka* // 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) // IOP Conf. Ser. — 2011. — Vol. 18, 012001. — P. 4–6.

21. ***Çevik, İ.*** Changing Physical and Chemical Properties of Zirconia Based Ceramic Coatings, PhD Thesis / *İ. Çevik.* — Istanbul Technical University, Turkey (in Turkish), 1992.

22. ***Rahaman, M. N.*** Ceramic Processing and Sintering ; 2nd Ed. / *M. N. Rahaman.* — Marcel Dekker Inc., 2003 (2000).

23. ***Conrad, H.*** Space Charge and Grain Boundary Energy in Zirconia (3YTZP) / *H. Conrad* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 11. — P. 3641–3642.

24. ***Parimal, P. J.*** Transparent ceramics for armor and EM window applications / *P. J. Parimal* // Proceedings of SPIE 4102. — 2000. — P. 1.

25. ***Richerson, D. W.*** Modern Ceramic Engineering; 2nd Ed. / *D. W. Richerson.* — Marcel Dekker Inc., 1992.

26. ***Yaşar, H.*** Effects of Thermal Barrier Coating to Performance of a Turbocharged Diesel Engine : PhD Thesis / *H. Yaşar.* — Istanbul Technical University, Turkey (in Turkish), 1997.

27. ***Geçkinli, A.*** Advanced Technology Materials / *A. Geçkinli.* TeknikÜniversiteMatbaası Publishing House, Istanbul, Turkey (in Turkish), 1992.

28. ***Martin, L. W.*** Advances in the Growth and Characterization of Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Oxide ThinFilms / *L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh* // Mater. Sci. Eng., R. — 2010. — Vol. 68, № 4/6. — P. 111–333 ; Materials and Processes. — 2010. — Vol. 161, issue 8. — P. 13.

29. ***Onoda, G. Y.*** Ceramic Processing Before Firing / *G. Y. Onoda, L. L. Hench*. — New York : Wiley & Sons, 1979.

30. ***Kamo, R.*** Thin Thermal Barrier Coatings for Engines / *R. Kamo, D. Assanis, W. Bryzik*. — SAE, Paper 890143, USA, 1989.

31. ***Vishal, N. S.*** Thermal barrier coating on IC-Engines : Review / *N. S. Vishal, R. T. Mandar, R. W. Amol* // International Journal of Research in aeronautical and Mechanical Engineering. — 2013. — Vol. 1, № 7. — P. 134–139.

32. ***Anonymous*** (2004): Coating Methods, Senkron Metal A.S., 02.10.2004, Available from www. senkronmetal.com.tr (in Turkish).

33. ***Chen, X. M.*** A new approach for toughening of ceramics / *X. M. Chen, B. Yang* // Journal of materials Letters. — 1997. — Vol. 33. — P. 237–240.

34. ***He, M. Y.*** Toughening and Strengthening by inclined ligament bridging / *M. Y. He, A. G. Evans, D. J. Wissuchek* // Acta mater. — 1997. — Vol. 45, № 7. — P. 2813–2820.

35. ***Ohji, T.*** Strengthening and toughening of ceramicsnanocomposites / *T. Ohji, K. Niihara, Y. Choa, K. Jeon* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 81, № 6.

36. ***Sakai, M.*** The crack growth resistance curve of Non-phase Transformation ceramics / *M. Sakai, R. C. Bradt* // J. Ceram. Soc. Jpn. — 1988. — Vol. 96, № 8. — P. 801–809.

37. ***Awaji, H.*** Mechanism of Toughening and Strengthening in Ceramicsbasednanocomposite / *H. Awaji, S. Choi, E. Yagi* // Journal of Mechanics of Materials. — 2002. — Vol. 34. — P. 411–422.

38. ***Moon, W.*** Toughening of ceramics by dislocation sub-boundaries / *W. Moon, T. Ito, S. Uchimura, H. Saka* // Journal of Material Science and Engineering. — 2004. — A 387–389.

39. ***Moon, W. J.*** / *W. J. Moon, H. Saka* // Phil. Mag. Lett. — 2000. — Vol. 80. — P. 461.

40. ***Sharif, A. M.*** Fabrication and Characterization of Ceramic Matrix Composites reinforced by In Situ formation of β-silicon carbide / *A. M. Sharif, H. Sueyoshi* // Elsevier Publication Ltd. ScriptaMaterialia. — 2008. — Vol. 58.

41. ***Christopher, S.*** Hardness and Abrasion Resistance of Nano-crystalline Nickel Alloys near the Hall-Petch Breakdown regime / *S. Christopher, T. G. Nieh* // Materials Resources Society. Symposium Proceedings. — 2002. — P. 740. ■

Получено 18.04.14
© Могажи Пиус Бамиделе, Жамиру Тамба, Десай Давуд, Садику Ротими, 2014 г.
© Пер. — С. Н. Клявлина
(ООО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

5-й международный научно-технический симпозиум

«ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ТЕХНОЛОГИИ И ИЗДЕЛИЯ НА ИХ ОСНОВЕ»

Симпозиум посвящен 85-летию со дня основания Национальной академии наук Беларуси

30–31 октября 2014 г. **Минск – Раков, Беларусь**

Секции симпозиума

1. Пористые порошковые материалы: теоретические и экспериментальные исследования процессов их получения
2. Проницаемые материалы: свойства, технологии получения
3. Эффективные области использования пористых материалов
4. Новые пористые и проницаемые материалы, оборудование и процессы с их применением

Контакты:

Адрес: 220005 Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии

Телефоны: +375 (17) 290-99-93, +375 (17) 290-95-64 • Факс: (017) 292-82-42 • E-mail: info50@mail.ru

Д. т. н. **А. Н. Пыриков**[1, 2] (✉), к. т. н. **П. И. Черноусов**[1, 3]

[1] *Международная академии наук экологии, безопасности человека и природы, Москва, Россия*
[2] *ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия*
[3] *НИТУ МИСиС, Москва, Россия*

УДК 669.1:574

РЕСУРСО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕЗЕРВЫ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Рассмотрена экологическая ситуация в РФ и возможность снижения расхода первичных (природных) ресурсов за счет отходов производства (техногенные образования) и использования вторичных энергоресурсов, что позволит снизить экологическую нагрузку.

Ключевые слова: *экологические проблемы, техногенные образования, отходы, шламы, отвалы, энергетические ресурсы.*

За последние десятилетия масштаб человеческой деятельности, размеры и последствия ее воздействия на природу качественно изменились. Следует отметить, что экологическая ситуация в ряде регионов России является неблагоприятной по сравнению с ведущими промышленными странами (16 % территории нашей страны признано зоной экологического бедствия) и экологические проблемы негативно влияют на жизнь 30 % россиян. Более 24 тыс. предприятий на сегодня являются загрязнителями окружающей среды. Общий объем отходов в России составляет порядка 90 млрд т и ежегодно увеличивается примерно на 5 млрд т. Львиная доля мусора, включая вскрышные породы, — 91 % образуется при добыче полезных ископаемых, 4,3 % приходятся на металлургию, 1,5 % на производство и распределение электроэнергии, газа и воды. По количеству сжигаемых первичных топливно-энергетических ресурсов наша страна занимает 3-е место в мире после США и Китая с его почти двухмиллиардным населением [1].

Экономический потенциал многих стран в современных условиях определяется запасами минеральных ресурсов. Железорудная минерально-сырьевая база России отличается крупными масштабами. На ее долю приходится 26,6 % общих мировых запасов (железорудный потенциал страны оценивается в 208,2 млрд т), но их использование характеризуется весьма низкой эффективностью. Уровень экономического развития прямо связан с уровнем потребления ресурсов. В США и Индии потребление на душу населения различается по стали в 16 раз, меди — в 45. Одновременно с этим встают проблемы рационального комплексного использования добытого сырья, вторичное применение техногенных образований. В металлургическом переделе при производстве 1 т продукции из черного металла образуется 1–2 т твердых отходов, из цветного металла — 8 т и более отходов на 1 т готовой продукции. Сконцентрированные в отвалах, они формируют мощные техногенные образования, ухудшают экологическую обстановку регионов, загрязняя воздушное и водное пространство, отторгают из хозяйственного оборота сельскохозяйственные угодья [2].

До конца XX века техногенные образования рассматривались в основном как источники экологической опасности. Следует отметить, что природные сырьевые запасы истощаются. В связи с этим существующие техногенные отходы для металлургов представляют интерес, поскольку содержат большое количество железа, марганец, легирующие металлы. В некоторых отходах находится до 60 % оксидов магния и кальция, которые могут быть использованы для получения железофлюсовых материалов. В отвалах имеются также углеродсодержащие материалы, цветной лом, отработанные формовочные смеси и др. Минеральная часть может быть использована как строительный материал в гражданском, промышленном и автодорожном строительстве, как сырье для производства цемента и строительных изделий, а также удобрений, абразивов и т. д. Сталеплавильные шлаки представляют инте-

✉
А. Н. Пыриков
E-mail: pan@ogneupor.net

рес для самих металлургов как железофлюс для агломерационного и сталеплавильного переделов.

Не меньший интерес представляют техногенные образования горно-обогатительного комплекса, в которых содержание ведущих элементов становится соизмеримым с их концентрацией в добываемой в настоящее время руде. Переработка отходов должна носить комплексный характер с извлечением максимального количества находящихся в них ценных компонентов и последующим производством их минеральной части для металлургии, сельского хозяйства и стройиндустрии. К сожалению, в России нет достоверного учета и кадастра техногенных образований. ГНЦ ОАО «Уральский институт металлов» составил кадастр техногенных образований на предприятиях черной и цветной металлургии Свердловской области и наиболее крупных горно-обогатительных комплексов цветной металлургии Уральского региона [3]. Согласно кадастру только в Свердловской области скопилось около 205 млн т металлургических шламов и шлаков, которые занимают площадь около 700 га. В них сосредоточено более 15 млн т металлического и 33 млн т оксидного железа, 700 тыс. т цинка, около 200 тыс. т оксидов хрома, находится более 139 тыс. т меди.

Особое внимание следует уделять утилизации накопленных и текущих железосодержащих отходов на предприятиях черной металлургии: окалины, сухой пыли и шлама газоочисток технологических газов и аспирационного воздуха доменного, сталеплавильного и прокатного производства. Выход этих отходов составляет суммарно 6,5 % на 1 т стали, т. е. при производстве в 2013 г. 69,1 млн т стали объем отходов составил 4,49 млн т/год. В настоящее время на предприятиях черной металлургии РФ количество шлама исчисляется десятками миллионов тонн. Использование шламов взамен железной руды осложняется из-за постоянно возрастающего содержания в них цинка. В мартеновском шламе ОАО «Выксунский металлургический завод», где не делают оцинкованного металлопроката, а выплавляют углеродистую сталь для изготовления железнодорожных колес, содержание цинка находится на низком уровне. На предприятиях, в которых выплавляют оцинкованную сталь и используют образовавшиеся при производстве электростали отходы, содержание цинка в шламе значительно возрастает (в ОАО «Северсталь» 17,0 %) [4].

Проведенные в ОАО ЗСМК исследования показали, что при хранении шлама в гидроотвалах происходит выщелачивание вредных примесей. Так, содержание цинка в шламоотвалах газоочистки доменного газа снизилось с 0,38–2,5 до 0,2–0,4 %, т. е. в 2–6 раз [5]. Использование в собственном производстве доменного шлама, содержащего железо (в среднем 40 %, а за вычетом углерода — 50 %), представляет экономический интерес и как ресурсосберегающее мероприятие, направленное на снижение добычи и обогащения железорудного сырья и угля и транспортных издержек на их доставку на предприятия.

Все текущие и отвальные, и железосодержащие отходы следует полностью использовать в производстве, при этом мощности по обезвоживанию и окускованию отвальных отходов должны быть рассчитаны на ликвидацию отвалов в течение 10–15 лет, что позволит исключить загрязнение почвы и бассейнов рек тяжелыми металлами.

Концентрация техногенных образований на территориях промышленно развитых районов с наличием коммуникаций и отсутствие необходимости во вскрышных работах снижают энергетические и материальные затраты на организацию их разработок и оказываются ниже, чем при добыче природного сырья. По некоторым данным, вовлечение в переработку 1 % отходов позволяет уменьшить затраты на извлечение минерального сырья на 2 % [3]. По качественному составу вскрышные породы и отходы горного производства при добыче угля пригодны для производства кирпича, вяжущих добавок к бетонным изделиям и комплексных органоминеральных удобрений. Например, в породных отвалах ОАО «Челябинская угольная компания» накоплено около 2,2 млрд куб. м вскрышных пород и отходов обогащения, которые по удельной активности радионуклидов, содержащихся в породе, соответствуют уровню фона окружающей среды и могут использоваться в строительных целях без ограничения.

Главным направлением снижения антропогенного воздействия отходов горного производства на природную среду и повышения уровня природопользования является задача их утилизации. Можно вполне определенно утверждать, что переработка техногенных отходов, в которых имеется огромное количество различных сырьевых материалов, — единственная на длительную перспективу возможность решить проблему источников сырья. Таким образом, вовлечение в производственный цикл переработки промышленных отходов решает одновременно две актуальные проблемы — проблему ресурсов и проблему сохранности окружаю-

щей среды. Наиболее предпочтительным способом решения проблемы утилизации отходов является производственный рециклинг. Всего в мире в настоящее время в «индустрии рециклинга» заняты около 2,5 млн человек, а объем рынка превышает 500 млрд долл. Объективная оценка рециклинга отходов должна базироваться на «сквозном» процессе от добычи до получения готового полуфабриката — агломерата, окатышей, брикетов.

Первичные энергоносители в черной металлургии России — угольный концентрат коксующихся и энергетических марок, мазут, природный газ, электроэнергия от внешних региональных систем. На передельных предприятиях потребность в энергоресурсах обеспечивается за счет использования природного газа или мазута и электроэнергии из региональных систем. На предприятиях полного металлургического цикла с доменным, коксохимическим и конвертерным производством, главным образом на базе угля, вырабатываются вторичные ресурсы газового топлива: при получении кокса — коксовый газ, при использовании кокса и энергетического угля (пылеугольное топливо — ПУТ), природного газа в качестве технологического топлива в доменных печах — доменный газ, в конвертерном процессе из углерода чугуна (при углеродных добавках в случае необходимости) — конвертерный газ. Наряду с собственными ресурсами газового топлива на металлургических заводах имеются большие, практически не используемые (10–20 %) вторичные тепловые и механические энергетические ресурсы, основные из них: тепловая и механическая энергия сжатого доменного газа, теплота систем испарительного охлаждения (СИО) доменных печей, теплота дымовых газов воздухонагревателей доменных печей, нагревательных и коксовых печей [5].

Следует отметить, что предприятия черной металлургии располагают мощными топливно-энергетическими комплексами (ТЭК), обеспечивающими надежность энергоснабжения объектов, и имеют огромный потенциал вторичных энергоресурсов (ВЭР). На энергетические затраты приходится значительная доля себестоимости металлопродукции. Эта доля заметно возросла за последние 15 лет и в суммарной себестоимости готовой продукции составляет 17–25 %.

По данным ЦНИИчермета [6], в России удельный расход топлива на 1 т проката составляет в среднем 36,3 ГДж, в странах ЕС — 29,0 ГДж, в Японии — 26,4 ГДж, т. е. соответственно на 25,0 и 37,5 % меньше. Объективными факторами более высоких энергетических затрат в черной металлургии России являются: климатические условия (до 10 % перерасхода топлива), низкое содержание железа в руде (повышенные затраты на ее обогащение и получение товарного концентрата; среднее содержание железа в руде, добываемой в России, составляет 36 %, Бразилии 58 %, Индии 61 %, Австралии 64 % [7]), а также применение устаревших технологических процессов и низкий уровень использования вторичных ресурсов (суммарно до 25 %) [5].

Следует также учитывать, что потребители в стране давно обзавелись собственным мощным электрическим хозяйством. Сейчас в черной металлургии эксплуатируются десятки тысяч электрических машин средней мощностью 30–40 кВт, несколько тысяч мощных силовых трансформаторов [8]. При прогнозируемых темпах роста производства в металлургии суммарная потребность отрасли в энергетических ресурсах в 2015 г. вырастет на 24–28 %. Это при условии, что удельная энергоемкость металлопродукции будет снижаться нынешними темпами, а уровень тарифов на энергоносители остается на приемлемом для металлургов уровне. Приведенные цифры соответствуют динамике электропотребления в целом по России (к 2020 г. энергопотребление составит 140 % от уровня 2000 г.) Следует отметить, что на мероприятия по энергоснабжению и использованию внутренних ресурсо-экологических резервов требуются большие финансовые затраты, и их реализацию следовало бы проводить при активном осуществлении государством контрольных и стимулирующих функций.

Библиографический список

1. ***Пыриков, А. Н.*** Тенденции изменения экологической ситуации на современном этапе / *А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов* // МАНЭБ. Экология и развитие общества. — 2012. — № 1 (3). — С. 19–23.

2. ***Пыриков, А. Н.*** Инженерная защита окружающей среды и экологическая безопасность Российской Федерации. Кн. 1. Государство и экология / *А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов, Н. И. Мартынов.* — М. : Изд. дом «ЦИТ», 2012. — 192 с.

3. ***Сорокин, Ю. В.*** Переработка и использование техногенных отходов на предприятиях горно-металлургической отрасли / *Ю. В. Сорокин, Л. А. Смирнов, Л. А. Шубина* // Сталь. — 2005. — № 6. — С. 148–151.

4. ***Теплов, О. А.*** Цинкосодержащие металлургические шламы: термогравиметрическое исследование

и разработка технологии утилизации / *О. А. Теплов, Л. И. Леонтьев, И. Г. Воропаев* [и др.] // Сталь. — 2008. — № 10. — С. 123–127.

5. ***Сперкач, И. Е.*** Внутренние ресурсо-экологические резервы черной металлургии России / *И. Е. Сперкач* // Сталь. — 2010. — № 4. — С. 100–104.

6. ***Макаров, Л. П.*** Проблема сбалансированного развития черной металлургии / *Л. П. Макаров, Л. И. Макарова* // Металлург. — 2004. — № 9. — С. 6, 7.

7. ***Буданов, И. А.*** Проблемы и стратегии развития черной металлургии России / *И. А. Буданов* // Аналитический центр «Эксперт». — 2005–2006. — С. 113–131.

8. ***Пыриков, А. Н.*** Энергосберегающие технологии и экологическая безопасность / *А. Н. Пыриков, Н. Н. Мартынов, П. И. Черноусов* // Труды 6-й Международной научно-практической конференции. — М.: НИТУ МИСиС, 2012. — С. 410–412. ■

Получено 01.07.14
© А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

МИСиС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

СПб ЭК

Обнинская Термоэлектрическая Компания

Инновации и энергосбережение

15 – 17 октября 2014 г.

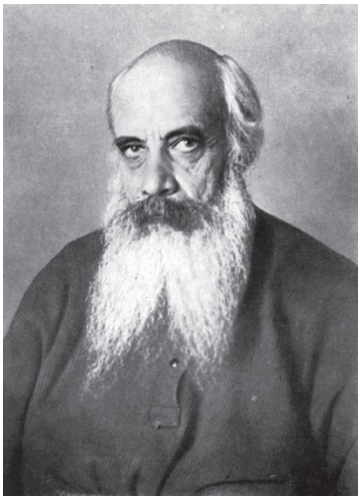
в НИТУ «МИСиС» состоится VII международный форум

«Энергосберегающие технологии в промышленности»,

посвященный 150-летию великого русского металлурга В. Е. Грум-Гржимайло

Основные проблемно-тематические направления форума:

- Современные энергосберегающие технологии в металлургической промышленности
- Плавильные, нагревательные и термические печные агрегаты черной и цветной металлургии, машиностроения, производства огнеупоров и строительных материалов
- Производство и эксплуатация огнеупоров
- Автоматизация технологических процессов
- Технологическое оборудование, приборы контроля и средства автоматического управления
- Экология промышленного производства
- Математическое моделирование теплофизических процессов
- Информационные технологии, управление проектами (Project Management)



Во время проведения конференции будет работать тематическая выставка

«Печестроение: конструкции, огнеупоры, оборудование и приборы, АСУ ТП».

Исполнительный секретарь выставки — Щепотина Елена Юрьевна

Телефакс: (495) 638-45-19, (499) 236-12-19, e-mail: mos-sov@mail.ru

Статистика

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В МАЕ 2014 г.

Продукция	Май 2014 г.	В % к		Январь–май 2014 г. / январь–май 2013 г., %
		маю 2013 г.	апрелю 2014 г.	
Чугун, млн т	4,1	93,7	99,5	99,2
Ферросилиций, тыс. т	83,1	93,3	100,2	93,6
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	10,8	61,4	63,6	92,1
Сталь, млн т	6,1	101,8	105,2	100,0
Трубы стальные, тыс. т	938	110,8	106,6	102,6
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	3,5	103,8	104,1	113,8
обсадные	100	119,7	116,5	122,6
насосно-компрессорные	35,7	104,3	101,9	96,3
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	143	118,7	103,0	110,0
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	22,9	101,5	103,3	96,8
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		97,4	106,2	96,5

По данным Федеральной службы государственной статистики (Росстат) РФ

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОЧИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В РОССИИ В МАЕ 2014 г.

Продукция	Май 2014 г.	В % к		Январь–май 2014 г. / январь–май 2013 г., %
		маю 2013 г.	апрелю 2014 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	89,5	86,1	102,4	87,1
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строительные растворы, огнеупорные бетоны и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	78,9	89,1	105,2	89,1
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не включенные в другие группировки, тыс. т	17,2	102,4	82,7	104,4
Расслоенный вермикулит, вспученные глины, вспененный шлак (шлаковая пемза) и аналогичные минеральные вспученные материалы, тыс. $м^3$	436	106,8	104,5	113,2

По данным Федеральной службы государственной статистики (Росстат) РФ

СТАТИСТИКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ И ПОТРЕБЛЕНИЮ ОГНЕУПОРОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ЯПОНИИ В 2004–2013 гг. (АПРЕЛЬ–СЕНТЯБРЬ)

STATISTICS // TAIKABUTSU OVERSEAS - JOURNAL OF THE TECHNICAL ASSOCIATION OF REFRACTORIES, JAPAN. 2013. — VOL. 33, № 2. — С. 150. АНГЛ.

Таблица 1. **Производство огнеупоров в Японии в 2004–2013 гг. (апрель – сентябрь)*, тыс. т**

Виды огнеупоров	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013 (апрель – сентябрь)
Огнеупорные изделия										
Шамотные	82,7	84,1	78,6	86,4	77,3	56,6	65,6	66,4	60,2	28,6
Высокоглиноземистые	73,9	73,9	77,1	76,5	65,4	50,9	63,0	63,2	53,9	27,8
Глиноземоуглеродистые	29,2	29,3	28,7	31,0	27,0	22,2	26,2	25,3	24,7	11,9
Кремнеземистые	0,4	0,9	0,4	0,5	0,7	0,5	1,1	1,7	1,6	0,5
Хромитопериклазовые	40,2	36,0	34,8	36,6	28,1	22,1	25,8	25,6	25,4	14,2
Периклазоуглеродистые	65,3	69,3	66,9	68,6	63,9	54,0	66,0	60,9	54,9	27,3
Доломитовые	3,7	2,8	3,2	3,1	1,9	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Цирконовые	12,9	14,2	11,3	12,7	10,8	7,8	7,8	5,7	4,0	2,2
Карбидкремниевые	11,4	10,9	11,4	10,6	10,9	7,6	11,0	10,6	8,1	3,9
Теплоизоляционные	5,3	5,9	6,2	6,3	6,1	4,6	5,5	5,6	4,1	1,8
Прочие	32,8	36,5	37,0	35,2	36,7	28,1	32,0	32,1	29,9	15,2
(Неясная классификация)	(78,0)	(78,7)	(81,3)	(81,6)	(74,5)	(62,5)	(75,2)	(81,3)	(64,0)	(33,6)
Итого изделий	**435,6**	**442,3**	**436,9**	**449,1**	**403,4**	**317,8**	**379,2**	**370,3**	**330,8**	**167,1**
Неформованные огнеупоры										
Бетоны	308,2	309,3	310,6	319,4	302,7	272,9	293,8	275,0	268,7	136,1
Пластичные массы	30,5	28,5	30,4	30,0	27,0	21,2	22,9	21,0	20,2	10,0
Торкрет-массы	174,2	175,9	174,7	182,5	170,7	164,4	170,4	152,4	150,7	72,3
Набивные массы	27,0	27,5	27,5	28,0	26,4	23,1	25,5	21,9	21,4	10,3
Покрытия	133,4	140,0	139,1	147,0	134,6	123,3	159,6	182,7	182,4	95,2
Мертели	30,4	30,8	34,1	33,5	28,5	22,4	26,3	27,7	26,6	13,0
(Неясная классификация)	(40,2)	(40,9)	(40,0)	(40,1)	(37,2)	(33,7)	(36,9)	(39,4)	(37,3)	(19,3)
Итого неформованных огнеупоров	**743,8**	**753,0**	**756,5**	**780,5**	**727,2**	**661,0**	**735,4**	**720,1**	**707,2**	**356,2**
Всего огнеупоров	**1179,4**	**1195,3**	**1193,4**	**1229,6**	**1130,6**	**978,9**	**1114,6**	**1090,4**	**1037,9**	**523,3**

Таблица 2. **Производство, поставка и потребление огнеупоров в черной металлургии Японии**

Финансовый год (с 1.04 по 31.03)	Производство стали (A), тыс. т[*1]	Производство огнеупоров[*2], тыс. т			Общая поставка огнеупоров, тыс. т			Поставка огнеупоров для черной металлургии[*3], тыс. т			Удельный расход огнеупоров, кг/т стали		
		изделий	неформованных огнеупоров	всего	изделий	неформованных огнеупоров	всего	изделий (B)	неформованных огнеупоров (C)	всего D = B + C	B/A	C/A	D/A
2004	112895	358 (33,7) 436[*4]	704 (66,4) 744[*4]	1061 (100,1) 1179[*4]	400	728	1128	265 (66,3)	566 (77,7)	831 (73,7)	2,3	5,0	7,4
2005	112719	364 (33,8) 443[*4]	712 (66,2) 753[*4]	1076 (100,0) 1196[*4]	409	735	1145	280 (68,4)	578 (78,6)	858 (74,9)	2,5	5,1	7,6
2006	117746	356 (33,2) 437[*4]	716 (66,8) 756[*4]	1072 (100,0) 1193[*4]	417	749	1166	287 (68,9)	592 (79,0)	879 (75,4)	2,4	5,0	7,5
2007	121504	367 (33,2) 449[*4]	740 (66,8) 780[*4]	1108 (100) 1229[*4]	425	770	1194	297 (69,9)	600 (78,0)	897 (75,1)	2,4	4,9	7,4
2008	105504	329 (32,3) 404[*4]	690 (67,7) 727[*4]	1019 (100) 1131[*4]	383	716	1099	269 (70,3)	559 (78,2)	829 (75,4)	2,6	5,3	7,9
2009	96449	255 (28,9) 318[*4]	627 (71,1) 661[*4]	883 (100,0) 978[*4]	309	648	957	217 (70,3)	519 (80,2)	737 (77,0)	2,3	5,4	7,6
2010	110771	304 (30,3) 379[*4]	698 (69,7) 735[*4]	1002 (100,0) 1,114[*4]	347	715	1062	248 (71,4)	577 (80,8)	825 (77,7)	2,2	5,2	7,4
2011	106463	297 (30,4) 370[*4]	681 (69,6) 720[*4]	978 (100,0) 1090[*4]	330	701	1031	235 (71,2)	545 (77,7)	780 (75,7)	2,2	5,1	7,3
2012	107304	267 (28,5) 331[*4]	670 (71,5) 707[*4]	937 (100,0) 1038[*4]	302	686	988	219 (72,5)	536 (78,1)	755 (76,4)	2,0	5,0	7,0
2013 (апрель – сентябрь)	55793	133 (28,4) 167[*4]	337 (71,6) 356[*4]	470 (100,0) 523[*4]	156	344	500	114 (73,1)	270 (78,5)	384 (76,8)	2,0	4,8	6,9

[*1] По данным Японской федерации черной металлургии.
[*2] В скобках — % к общему объему производства огнеупоров.
[*3] В скобках — доля черной металлургии в общем объеме поставок огнеупоров.
[*4] Включая продукцию неясной классификации.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

CIIFE 2014 —
11-я китайская Международная выставка по промышленным печам и огнеупорам 2014

14 – 16 октября 2014 г.

г. Шанхай, Китай

http://www.chinaexhibition.com

ВЫПУСК ОГНЕУПОРОВ В КИТАЕ В 2013 г.

CHINA'S REFRACTORY PRODUCTS OUTPUT IN 2013 // CHINA'S REFRACTORIES. — 2014. — № 1. — С. 52. АНГЛ.

В соответствии с неполной статистикой выпуск огнеупоров в Китае в декабре 2013 г. составил 2,497 млн т, что на 37,07 % больше соответствующего периода 2012 г.; объем производства огнеупоров в 2013 г. оценивается 26,226 млн т, что на 10,99 % выше показателя 2012 г. В таблице представлены объемы производства огнеупоров по провинциям и городам Китая в 2013 г.

Регион	Период	Выпуск, т	По сравнению с предыдущим годом, %
Всего в стране	Декабрь	2497141	37,07
	2013 г.	26225554	10,99
Пекин (Beijing)	Декабрь	41721	1,57
	2013 г.	477469	11,50
Хэбэй (Hebei)	Декабрь	15509	–6,76
	2013 г.	185683	6,33
Шаньси (Shanxi)	Декабрь	167612	140,29
	2013 г.	1092491	20,73
Внутренняя Монголия (Inner Mongolia)	Декабрь	1360	–36,33
	2013 г.	21797	–5,93
Ляонин (Liaoning)	Декабрь	387290	43,03
	2013 г.	5044188	47,26
Шанхай (Shanghai)	Декабрь	1597	–22,48
	2013 г.	21956	–17,77
Цзянсу (Jiangsu)	Декабрь	26857	51,76
	2013 г.	283763	14,12
Чжэцзян (Zhejiang)	Декабрь	100365	79,52
	2013 г.	748180	17,37
Аньхой (Anhui)	Декабрь	10277	7,51
	2013 г.	115551	8,63
Шаньдун (Shandong)	Декабрь	329000	13,45
	2013 г.	4161293	–1,31
Хэнань (Henan)	Декабрь	1396238	35,87
	2013 г.	13859224	4,83
Хубэй (Hubei)	Декабрь	7803	0,54
	2013 г.	91178	–9,30
Хунань (Hunan)	Декабрь	3459	–4,48
	2013 г.	38583	1,31
Сычуань (Sichuan)	Декабрь	7899	11,69
	2013 г.	81912	8,78

УДК 666.76:608.3

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ

ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МОНТАЖА И РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Земляной К. Г., Зимин Б. В.

Патент RU 2497779
МПК C04B35/66, C04B35/42

Огнеупорный материал для монтажа и футеровки тепловых агрегатов может быть использован в качестве огнеупорного неформованного материала для монтажа и ремонта футеровки сталеплавильных конвертеров, электродуговых, мартеновских, нагревательных и закалочных печей, ковшей, для монтажа и ремонта футеровки медеплавильных и цинковых конвертеров, отражательных и ванных печей, вращающихся вельц-печей, а также для монтажа и ремонта вращающихся печей по обжигу цементного клинкера и для футеровки вращающихся и туннельных печей. Новый технический результат, достигаемый заявленным изобретением, заключается в повышении прочности сцепления раствора с футеровкой, снижении пористости, повышении холодной прочности, сроков схватывания массы, а также скорости спекания.

1. Огнеупорный материал для монтажа и ремонта футеровки тепловых агрегатов содержит огнеупорный заполнитель в качестве основы, порошок алюминия — в качестве экзотермической добавки, огнеупорную глину в качестве функциональной добавки. Материал отличается тем, что содержит хромсодержащий огнеупорный заполнитель, экзотермические добавки — порошок алюминия и смесь оксидов двух- и трехвалентного железа, функциональные добавки — огнеупорную глину, природный щелочной алюмосиликат, гидравлически активный алюминат, органический тиксотропный компонент, органический структурообразующий компонент, неорганический структурообразующий компонент, сухое растворимое связующее при следующем соотношении, мас. %: огнеупорный заполнитель 39,0–84,0, огнеупорная глина 0,5–7,0, природный щелочной алюмосиликат 0,01–5,0, гидравлически активный алюминат 0,05–1,0, органический тиксотропный компонент 0,1–1,0, органический структурообразующий компонент 0,1–1,0, неорганический структурообразующий компонент 0,1–1,0, сухое растворимое связующее 0,1–10,0, порошок алюминия 2,0–15,0, смесь оксидов двух- и трехвалентного железа 10,0–35,0.

2. Материал по п. 1 отличается тем, что содержит хромсодержащий огнеупорный заполнитель, выбранный из группы магнезиальных, магнезиальнохромитовых, хромитовых, корундохромитовых, шпинельных, магнезиальношпинельных материалов или их комбинаций.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». — 2013. — № 31. — С. 228, 229.*

СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Отмахов В. А., Прокудин С. Г., Колотай М. И.

Патент RU 2497780
МПК C04B38/02

Изобретение относится к производству строительных материалов и может быть использовано при изготовлении искусственных пористых заполнителей для легких бетонов и теплоизоляционных засыпок. Технический результат изобретения — повышение прочности пористого заполнителя путем уменьшения спекания заполнителя при снижении его водопоглощения и теплопроводности.

Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя включает кремнеземсодержащую горную породу и газообразователь. Смесь отличается тем, что в качестве газообразователя содержит смесь Al_2O_3 и SiC при следующем соотношении компонентов, мас. %: кремнеземсодержащая горная порода 95,0–96,0, Al_2O_3 3,0–4,9, SiC 0,1–1,0.

«Бюллетень». — 2013. — № 31. — С. 229.

ТЕПЛОЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ

Шамшетдинов К. Б., Келина И. Ю., Чевыкалова Л. А., Бородай Ф. Я., Рудыкина В. Н., Алексеев Д. В.

Патент RU 2497783
МПК C04B41/87, C04B38/08

Изобретение относится к области авиационно-космической техники, главным образом к производству теплозащитных покрытий, которые могут быть использованы для нанесения на внешнюю

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

или внутреннюю поверхность оболочек из нитрида кремния головных антенных обтекателей ракет. Технический результат изобретения — повышение термостойкости, теплозащитных свойств изделий в условиях воздействия интенсивных тепловых и механических нагрузок без изменения диэлектрических характеристик.

1. Теплозащитное покрытие включает кремнеземистый заполнитель, алюмоборфосфатное связующее, алюмосиликатные компоненты, оксид натрия, оксид магния и оксид алюминия. Покрытие отличается тем, что содержит алюмосиликатные компоненты в виде химических соединений $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и дополнительно нитрид кремния, оксид бора и нитрид бора при соотношении компонентов, мас. %: кремнеземистый заполнитель 36–58, алюмоборфосфатное связующее 30–34, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 1–10, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1–10, оксид натрия 1–2, оксид магния 1–2, оксид алюминия 1–3, нитрид кремния 1–2, оксид бора 2–3, нитрид бора 1–3.

2. Теплозащитное покрытие по п. 1 отличается тем, что в качестве кремнеземистого заполнителя используют тонкомолотые порошки с размером частиц 5–30 мкм высококремнеземистого стекла, кварцевой керамики, волокна теплозащитного кварцевого материала или их смеси.

3. Теплозащитное покрытие по п. 1 отличается тем, что присутствие оксида магния обеспечивали магнийсодержащими природными компонентами — тальком и вспученным вермикулитом с размером частиц 2–10 мкм или их смеси.

4. Теплозащитное покрытие по п. 1 отличается тем, что в качестве оксида алюминия используют полые микросферы диаметром 10–40 мкм.

5. Теплозащитное покрытие по п. 1 отличается тем, что в качестве $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ используют полые алюмосиликатные микросферы диаметром 5–100 мкм, а в качестве $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — муллитокремнеземистое волокно диаметром 2,1–2,5 мкм.

6. Теплозащитное покрытие по п. 1 отличается тем, что в качестве оксида натрия используют жидкое стекло.

«Бюллетень». — 2013. — № 31. — С. 229.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ В СИСТЕМЕ SiC–Al_2O_3 ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

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

Патент RU 2498957
МПК C04B35/103, C04B35/565

Изобретение относится к керамическому материаловедению, в частности к получению композиционного материала для высокотемпературного применения на основе тугоплавких бескислородных и оксидных соединений. Технический результат изобретения — повышение окислительной и термической стойкости.

1. Композиционный керамический материал для высокотемпературного применения в окислительных средах содержит оксид алюминия, оксид магния и карбид кремния. Материал отличается тем, что содержит оксид алюминия и оксид магния дисперсностью 120–400 нм, а карбид кремния дисперсностью 0,1–5,0 мкм при следующем соотношении компонентов, мас. %: Al_2O_3 20–50, MgO 5–10, SiC — остальное.

2. Способ получения композиционного керамического материала по п. 1, основанный на смешивании порошковых компонентов, последующем гранулировании, прессовании, сушке и спекании, отличается тем, что шихту прессуют под давлением 250–300 МПа, спекание проводят при температуре 1700–1800 °С и давлении 1–1,2 МПа.

3. Способ по п. 2 отличается тем, что перемешивание проводят в планетарной мельнице.

4. Способ по п. 2 отличается тем, что гранулируют с добавлением поливинилового спирта.

5. Способ по п. 2 отличается тем, что сушат при 150–200 °С.

6. Способ по п. 2 отличается тем, что спекание проводят в среде аргона с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

«Бюллетень». — 2013. — № 32. — С. 207.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MS&T14®

MS&T14 — конференция и выставка по материалам и технологиям

www.matscitech.org 12 – 16 октября 2014 г. г. Питтсбург, шт. Пенсильвания, США

ABSTRACTS

UDC 666.762.3:[621.746.329:66.043.1

Operational experience of JSC «Borovichskii Refractory Works» refractories in the steel-teeming ladles of LLC «Integrated Machine Works – Special Steel»

Mozhzherin A. V., Margishvili A. P., Musevich V. A., Duka A. P., Efimov S. V., Kuznetsov S. N., Simonov S. V., Afanasiev S. Yu., Yashchenko V. K. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 4–6.

The operating data are regarded in the article for the periclase-carbon refractories manufactured at JSC «Borovichskii Refractory Works» used at LCC «Integrated Machine Works — Special Steel» for the working lining of both 150 tons steel-teeming ladles and 120 tons electric arc furnace. The principal trends of development are specified for the technological advancement and for the refractory materials physical chemical parameters optimization. The series of accomplished actions allowed to improve the steel-making efficiency, to lower the specific indexes for the unit of output, providing the general working life increasing of the metallurgical melting facilities lining. Ill. 5. Tab. 1.
Key words: JSC «Borovichskii Refractory Works», LCC «Integrated Machine Works — Special Steel», 120 tons electric arc furnace, steel-teeming ladle, packaged supply, working lining, periclase-carbon refractories, service life.

UDC 666.76.043.2-127

Energy efficiency and safety for the metallurgical facilities when using innovative microporous materials of «PROMAT» Company

Kalugin K. A., Mishutin M. P. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 7–9.

The innovative microporous materials of «PROMAT» Company are described at the article. In the context of the heat balance calculation the efficiency of their using in various metallurgical thermal vessels is proved. Ill. 3.
Key words: «PROMAT» Company, microporous materials, heat insulation, pyrogenic silica.

UDC 666.76:669.18.046.518

The application of the advanced developments «Corwintec Europe Ltd» Company for the steel teeming at JSC «Taganrog Metallurgical Plant»

Korosteliov A. A., Semshchikov N. S., Chernyshev A. A., Domova S. Yu., Ivanov M. Yu., Bel'maz K. N. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 10–13.

The testing results obtained for the «Corwintec Europe Ltd» Company's new production at Taganrog's Metallurgical Plant are given in the article. The units which were tested: direct-flow immersion nozzle, the pipes for metal stream protection, stopper–metering nozzle systems, refractory products for steel-teeming sliding gates. The characteristics of the products are provided. It is noticed that the new products application allows the refractories specific cost reducing. Ill. 8.
Key words: «Corwintec Europe Ltd» Company, all-Russia production enterprise «Steel», Taganrog Metallurgical Plant TAGMET, direct-flow immersion nozzle, pipe for metal stream protection, stopper–metering nozzle system, refractory products for steel-teeming sliding gates.

UDC 666.76-492.2.001.8

The advanced technologies for the unshaped refractories manufactured at «Bogdanovich's JSC «Refractories»

Kondrat'ev E. A., Valiulina M. A. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 14–16.

The products assortment of unshaped refractories manufactured at «Bogdanovich's JSC «Refractories» via the advanced technology is presented in the article. The characteristics are given for certain kinds of production. The enterprises core business lines designed to improve the technology and to cooperate more closely with the customers are described. Ill. 7. Tab. 2.
Key words: «Bogdanovich's JSC «Refractories», unshaped refractories, spinel-creating and spinel-containing concretes, beating plates, weld blocks, adjustable base pipes (ABP), spread concrete, engineering services.

UDC 666.762.11.043.1:669.186.2

The lining of converters for doping materials production by means of aluminothermic process

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Rylov A. N., Raikov A. Yu., Aleshin A. P., Trubachev M. V., Vokhmentsev S. A. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 17–25.

The crucible melting pot lining composition and fabrication technique are developed in the article for doping material production by means of aluminothermic process. The slags were used as the lining making base material which are formed in course of oxide reduction by metal aluminum and contain 80–84 mass percents of α-Al2O3. The burden mix compositions are devised in which the sodium carbonate and high-alumina cements were tested. The developed technology was implemented at JSC «Uralredmet». Ill. 4. Ref. 4. Tab. 7.
Key words: aluminothermic process, corundum, lining, doping materials, energy efficiency.

UDC 666.76:621.746.328-33

A new building concept for both the modern steel-teeming systems and refractories for them on base of innovation solutions

Zolotukhin V. I., Golovko A. G., Gordeev E. I., Provotorov D. A. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 26–28.

The new building concept for modern generation sliding gates VT series is described in the article. The concept is based on the using of both well-known and totally new solutions. The brand new model of the slide gates VT-60/80R developed by the Research and Production Enterprise «Vulkan-TM» is presented and its advantages over other steel-teeming systems are pointed out. Ill. 1. Tab. 1.
Key words: sliding gates, sliding plates, collection nozzles.

UDC 624. 078.7:699.1.043.1

Fixing components for monolithic linings

Drabik A. N. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 29–30.

Anchor fixing components manufactured by LLC «Steel 45» for thermal vessel monolithic linings mounting are de-

scribed in the article. The anchor's main characteristics and the order of fastening operations precedence are presented. Ill. 2. Tab. 1.
Key words: fixing components, anchors, monolithic lining.

UDC 666.762.1.043:666.1.031

The design principles of heat-insulated glass melting furnace bottom

Dzyuzer V. Ya. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 31–34.

The technology requirements for the glass melting furnace bottom design are posed in the article. The boundary conditions for calculation and designing are defined for the glass furnace melting tank brickwork. The energy efficient construction is developed for the heat-insulated bottom which provides the environmental average heat losses reducing to 800 watt per square meter. Ill. 2. Ref. 2. Tab. 3.
Key words: glass melting furnace, furnace melting tank, bottom, lining, thermal resistivity, heat flow.

UDC 666.3-492.2.046.4

Powder compact structure. Part 3. The theoretical analysis for the sintering of compact powders with inhomogeneous porosity

Galakhov A. V. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 35–43.

The review of articles concerning the theoretical analysis of the compact powder sintering with due regard to the particle packing inhomogeneities is given in the article. Methods used to solve the problem subdivided conditionally onto analytical and computational ones. It is shown that to obtain the results being in agreement with the experimental data it is possible to implement the numerical methods together with the particle packing computer simulating. The examples are given in respect to oxide ceramic materials sintering. Ill. 15. Ref. 26.
Key words: powder compact, structure, inhomogeneity, sintering, analytical methods, numerical methods.

UDC 666.9:666.762.852]:532.15

The investigation of nanomodified binders for silicone carbide and composite materials on their base

Doroganov V. A., Peretokina N. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I., Danilova O. Yu. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 44–47.

The influence of nanosilica additions on silicon carbide suspensions' rheological properties and on physical and mechanical properties of the samples on their base are studied in the article. It is established that nanosilica modifying of the binder leads to the decreasing of its optimal concentration in the composite material by 5–10 %, providing the working characteristics enhancement at the same time. Ill. 3. Ref. 8.
Key words: silicon carbide, nanosilica, refractories, artificial ceramic binders (ACB).

UDC 666.3:621.9.048.4

Technology characteristics of pin holes electric erosion machining for the high-density ceramics. Part 2

Grigoriev S. N., Kuzin V. V., Fedorov C. Yu., Tibor Salai, Balazh Farkash // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 49–52.

The results are given in the article for the influence studying of the electric erosion machining processing parameters on the accuracy of the pin holes cut in the details made out of high-density ceramics. It is established that the increasing of disruption voltage, of the voltage amplification factor, of the peak current and of the working voltage leads to the ambiguous change of the pin hole's diameter and to the deviation of their shape, as well as to the change of diameter and height of cone at their bottom. Ill. 3.
Key words: high-density ceramics, electric erosion machining, accuracy characteristics.

UDC 666.3/.7:621.43(68)

A critical survey of strengthening mechanisms of ceramics materials used for insulation of combustion chamber of automotive engine block

Mogaji Pius Bamidele, Jamiru Tamba, Desai Dawood, Sadiku Rotimi // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 53–60.

The good properties exhibited by ceramic materials, such as; corrosion resistance, the resistance to oxidation at high temperatures, the capacity of its resistance to wear and the low relative density have make them an especially attractive material for use for insulation of combustion chamber of an automotive engine block. The limitations of ceramics materials in the area of low fracture toughness can be assuaged by using various methods. This paper presents a critical survey of some of the existing materials used for insulation of combustion chamber of automotive engine block, some existing ceramic coating techniques, some existing strengthening mechanisms of ceramic materials used for insulation of automotive engine block with emphasis on methodologies, strengths and weaknesses. Ill. 2. Ref. 41. Tab. 3.
Key words: ceramic, materials, strengthening mechanism, automotive, insulation, engine block, survey, strengths and weaknesses.

UDC 669.1:574

Resource-ecological and energy reserves of mining and smelting enterprises

Pyrikov A. N., Chernousov P. I. // New Refractories. — 2014. — No 9. — P. 61–64.

The ecological situation in Russian Federation and the possibility of primary (natural) resources consumption decreasing at the expense of using both the production (synthetic) wastes and the secondary energy resources are regarded in the article. This decreasing can allow the lowering of environmental pollution load. Ref. 8.
Key words: ecological problems, man-made mineral formation, wastes, slurry, dumps, energy resources.

Международная выставка
металлопродукции и металлоконструкций
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2014

Международная выставка
оборудования и технологий
для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2014

Международная выставка
транспортных и логистических
услуг для предприятий ГМК
МеталлТрансЛогистик'2014

МЕТАЛЛ ЭКСПО 2014

www.metal-expo.ru

Оргкомитет выставки:
тел./факс +7 (495) 734-99-66

Генеральный информационный партнер:
специализированный журнал «Металлоснабжение и сбыт»

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

www.ogneupory.ru