



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



5

МАЙ 2014



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



корунд

Ваш надежный поставщик сырья:

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

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



боксит

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

Качество, которому доверяют

CALDERYS — мировой лидер в производстве огнеупоров работает уже более 100 лет. CALDERYS может решить любые проблемы, касающиеся выбора эффективных огнеупорных решений и передовых инсталляционных методов. Благодаря международной сети технических центров и 30 коммерческих офисов CALDERYS в Вашей стране — надежный партнер, начиная от проектирования огнеупорной футеровки и заканчивая поставкой материалов для технического обслуживания тепловых агрегатов в какой бы отрасли Вы ни работали, какими бы высокими ни были бы Ваши потребности.

Узнайте больше о наших инновационных решениях : russia@calderys.com

ООО «Калдерис»
Финляндский пр., д. 4А
194044 Санкт-Петербург, Россия
Тел. +7 (812) 640 76 66



ПОЛИПЛАСТ®

ИДЕЯ. КАЧЕСТВО. МАТЕРИЯ

Технологические добавки для огнеупорных изделий

серии **ТЕРМОПЛАСТ**

- обеспечивают высокую плотность огнеупора
- улучшают однородность микроструктуры, реологические и механические свойства
- улучшают формовочную способность
- обеспечивают возможность использования дополнительных цементирующих материалов
- позволяют использовать отечественное сырьё

ООО "Полипласт Новомосковск"

301661, Тульская область, г. Новомосковск,
ул. Комсомольское шоссе, д. 72

Тел./факс: (48762) 2-09-90

e-mail: sekretar@polyplast-nm.ru

www.polyplast-un.ru



РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.
ГРИШПУН Е. М.	
ДИБРОВ И. А.	АКСЕЛЬРОД Л. М.
ЗАЙЦЕВ В. А.	АНТОНОВИЧ В.
ЗАКАРЯН О. К.	АНЦИФЕРОВ В. Н.
ИВАНУШКИН А. Г.	БАРИНОВ С. М.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	БЕЙЛИНА И. Ю.
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	БЕЛОУСОВА В. Ю.
МОЖЖЕРИН В. А.	БЕЛЯКОВ А. В.
ОДЕГОВ С. Ю.	БУРАВОВ А. Д.
САРЫЧЕВ В. Ф.	ВЕРЕЩАГИН В. И.
СКОРОХОДОВ В. Н.	ВИКУЛИН В. В.
ЭНТИН В. И.	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.
	МИГАЛЬ В. П.
	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. Сеницына**
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



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

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

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

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

Подписано в печать 19.05.14. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75
Уч.-изд. л. 8,58. Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Кушнарёв А. В., Вислогузова Э. А., Миронов К. В., Баранов Е. Н. Огнеупоры для футеровки желобов литейных дворов доменных печей 5

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Соколов В. А. Плавка циркона в электродуговой печи — метод получения огнеупорных материалов и сырьевых полуфабрикатов 8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлёв Ю. Л., Бабакова О. Л. Бонитовый огнеупорный теплоизоляционный бетон . . 11

Воронина О. Б., Мелихов А. А., Полубесов С. Г., Агисева М. В., Власов А. В. Разработка бетонов для производства виброформованных изделий специалистами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» 15

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Особенности расчета двухоборотного регенератора стекловаренной печи 17

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Галахов А. В. Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц 22

Кукарцев В. А., Трунова А. И., Кукарцев А. В. Термический анализ кварцита, используемого для футеровки индукционной тигельной печи промышленной частоты 33

Соков В. Н., Сокова С. Д. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезируемыми в матрице при обжиге. Часть 1. Термостойкость высокотемпературных материалов и пути ее повышения 37

Чэнь Го, Чэнь Цзинь, Чжи Сюэцзе, Шринивасаканнан С., Пэн Цзиньхуэй. Синтез и характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне корундомуллитовых огнеупоров . . . 41

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Ситуация с ключевыми видами огнеупорного сырья 46

Статистика

Производство отдельных видов продукции черной металлургии в России в ноябре 2013 г. 47
 Производство отдельных видов прочих неметаллических минеральных продуктов в России в ноябре 2013 г. 47
 Мировое производство чугуна в ноябре 2013 г. 48
 Мировая выплавка стали в ноябре 2013 г. 49
 Цены на некоторые виды огнеупорного сырья. 51

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 52

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г. Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва). 55

Abstracts 69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Kushnarev A. V., Visloguzova E. A., Mironov K. V., Baranov E. N. The refractories for the iron runners' lining at the blast furnaces' cast houses 5

RAW MATERIALS

Sokolov V. A. The zirconium smelting in the electric arc furnace as a method for the refractory and basic intermediate materials production 8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Zamyatin S. R., Gel'fenbein V. E., Zhuravlev Yu. L., Babakova O. L. Bonite refractory heat-insulating concrete 11

Voronina O. B., Melikhov A. A., Polubesov S. G., Agisheva M. V., Vlasov A. V. Concretes development carried out by the engineers of «Commercial and Production Enterprise «Ferrocplex» Ltd and of «Promresurs» Ltd for the vibration forming of refractory products. . 15

HEAT ENGINEERING

Dzyuzer V. Ya. Calculation characteristics for the two revolution glass smelting furnace's regenerator. 17

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Galakhov A. V. The powder compact's structure. Part I. Non-uniformity of particle packing 22

Kukartsev V. A., Trunova A. I., Kukartsev A. V. Thermal analysis of quartzite used for the lining induction crucible furnace's of the normal-frequency. 33

Sokov V. N., Sokova S. D. Heat-resistant corundum concrete reinforced by the aluminum oxide fibers synthesizing in the matrix during the burning. Part I. Heat resistance of the high-temperature materials and the ways of its increasing 37

Guo Chen, Jin Chen, Xiaojie Zhi, C. Srinivasakannan, Jinhui Peng. Synthesis and microwave absorbing properties of corundum-mullite refractories 41

ECONOMICS AND MARKET

Current situation with the key refractory raw materials 46

Statistics

The manufacturing of specific groups of ferrous metallurgy products in Russia in November 2013. 47
 The manufacturing of specific groups of other nonmetallic mineral product in Russia in November 2013 47
 World production of iron in November 2013. 48
 World production of steel in November 2013 49
 Price-list for variety of refractory raw materials 51

INVENTIONS

Review of patents of the Russian Federation for inventions in refractories 52

INFORMATION

Gavrik G. G. International Conference of Refractorists and Metallurgists (April 3–4, 2014, Moscow) 55

Abstracts 69

К. т. н. А. В. Кушнарёв, к. т. н. Э. А. Вислогузова (✉), К. В. Миронов, Е. Н. Баранов

ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.11.044.28:669.162.266.22.043.1

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ЖЕЛОБОВ ЛИТЕЙНЫХ ДВОРОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Показано изменение стойкости футеровки желобов доменных печей в условиях уникальной технологии выплавки чугуна из ванадий-титаносодержащих руд.

Ключевые слова: ванадий, титан, футеровка, главный желоб, стойкость, удельный расход огнеупоров.

Нижнетагильский металлургический комбинат (ЕВРАЗ НТМК) является уникальным предприятием в России, занимающимся переработкой ванадий- и титаносодержащих магнетитов. Металлургические особенности технологии выплавки чугуна и стали из такого сырья подробно изложены в публикации [1]. В настоящее время металлурги комбината достигли высоких показателей работы доменных печей при выплавке ванадиевого чугуна, а также при его переработке на сталь и ванадиевый шлак в кислородных конвертерах дуплекс-процессом [2].

Немаловажную роль в организации стабильной работы как доменных печей, так и конвертеров играют тщательный подбор огнеупоров для службы в жестких условиях эксплуатации и их надежная стойкость в футеровке.

В доменном производстве это касается в первую очередь футеровки желобов доменных печей, через которые чугун и шлак транспортируются в соответствующие емкости. При низкой стойкости футеровки желобов и необходимости затрачивать значительное количество времени на их перефутеровку нарушается график выпуска чугуна, вплоть до остановки или перевода печи на «тихий ход». Неравномерный характер работы доменной печи способствует условиям восстановления титана и кремния, а в присутствии карбидов и оксикарбонитридов титана резко повышается вязкость чугуна и особенно шлака, обуславливая нарастание тугоплавких ($> 3000^\circ\text{C}$) греналей как внутри печи, так и на футеровке желобов. С одной стороны, наличие греналей как защиты футеровки от износа чугуном и шлаком играет

положительную роль, но только в случае равномерного покрытия футеровки. Фактически образование греналей в желобах происходит «грибообразно» на уровне или выше шлаковой зоны футеровки и очень неравномерно как по массе, так и по высоте и длине желоба. Это приводит к нарушению геометрии профиля канала желоба, появляются завихрения потоков, сокращается полезный объем желоба, шлак и чугун не успевают разделяться, обуславливая повышенные потери чугуна со шлаком. При замене футеровки вместе с греналами из-за их высокой адгезии к огнеупору приходится удалять значительную толщину рабочего слоя футеровки желоба, повышая этим удельный расход огнеупоров.

С другой стороны, присутствие оксидов ванадия в сырье обуславливает при его переработке образование нескольких валентностей ванадия и, соответственно, разные свойства оксидов в шлаке. Из четырех оксидов ванадия наиболее вероятными и устойчивыми являются V_2O_3 и V_2O_5 с температурой плавления 1967°C и 675°C соответственно. Присутствие V_2O_5 на границе раздела фаз огнеупор – шлак – металл, является особенно негативным для стойкости футеровки, особенно при высоком парциальном давлении кислорода, характерном в первую очередь для конвертерного процесса. Но и в доменном производстве оксид на границе огнеупор – расплав снижает вязкость чугуна и шлака, а с компонентами футеровки образует легкоплавкие ванадаты. Еще одной отрицательной стороной ванадийсодержащего расплава является его повышенная агрессивность по отношению к огнеупору за счет содержания Mn, который образует целый ряд легкоплавких соединений с кремнием, а в шлаке MnO активно реагирует с компонентами огнеупора. В совокупности воздействие разных составляющих чугуна и шлака обуславливает неравномерный износ футеровки желоба как по



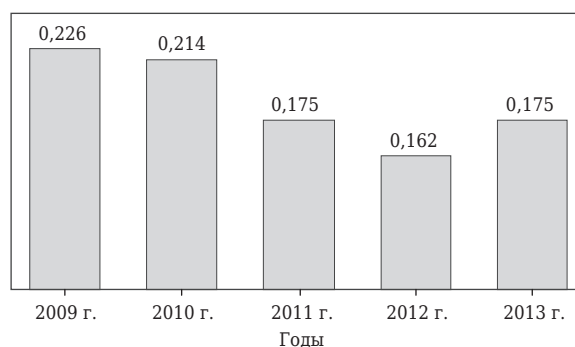
Э. А. Вислогузова

E-mail: Emilia.Visloguzova@evraz.com

ширине, так и по высоте. Максимальный износ наблюдается в шлаковом поясе, иногда выше его, при колебаниях уровня чугуна в желобе, а минимальный — ниже постоянного уровня чугуна и на днище желоба.

НТМК первым в России начал реконструкцию литейных дворов и первым получил впечатляющие результаты. На момент реконструкции было 5 доменных печей и 10 желобов, ремонт которых производился практически каждый день по одному желобу с полным удалением первоначально набивной массы, а затем набивкой новой. В настоящее время после проведения реконструкции в эксплуатации цеха остались 2 печи и 4 желоба. Широкомасштабная реконструкция доменных печей и литейных дворов, проведенная комбинатом, явилась основой для разработки и внедрения новых огнеупорных материалов и технологий их использования, наиболее адаптированных к условиям доменного цеха НТМК.

Тот, кто видел старый литейный двор, тот навсегда запомнит внешний вид горновых и их помощников, одежда которых и открытые участки тела практически были покрыты угольной пылью, графитом, пеком. Используемые набивные канцерогенные массы на основе кокса и пековой связки обеспечивали стойкость от ремонта до ремонта 8–14 тыс. т пропуска чугуна. Каждый желоб ремонтировали по 30–35 раз в год. Удельный расход масс составлял 2,0 кг/т чугуна. Позднее стали использовать набивные алюмосодержащие массы, что позволило увеличить стойкость до 30–50 тыс. т пропуска чугуна через желоб с применением промежуточного горячего ремонта методом торкретирования. За счет неоднократного торкретирования рабочего слоя в среднем через каждые 40 тыс. т пропущенного через желоб чугуна стойкость футеровки желоба до полной замены составила 450–560 тыс. т. Удельный расход массы снизился до 0,56–0,65 кг/т чугуна. Но наилучшие результаты были получены при внедрении наливных бетонных масс. Новым технологическим моментом стало использование тиксотропных высокоглиноземистых низкоцементных масс, на основе которых формировалась футеровка с применением шаблона и вибраторов. Основу масс составлял боксит или плавленный корунд с добавкой карбида кремния на связке из высокоглиноземистого цемента. Кокс, пек и фенольные смолы больше не использовали на литейных дворах. В процессе эксплуатации было отмечено, что массы на плавном корунде, как белом, так и коричневом, имеют более высокие показатели эксплуатации, чем желобные бетоны на основе



Удельный расход огнеупоров для футеровки главных желобов, кг/т чугуна

обоженного боксита; в этой связи такие массы перестали использовать. С учетом всех этих негативных факторов, возникающих при переработке ванадий- и титаносодержащего сырья, огнеупоры для футеровки, контактирующей с продуктами плавки, подбирали с наименьшим количеством оксидов железа, кремния и кальция, которые активно вступают во взаимодействие с оксидами ванадия и марганца.

Для обеспечения стабильной работы печей после внедрения наливных бетонных масс была изменена логистика ремонта. В настоящее время после пропуска 250–300 тыс. т чугуна первоначально залитый бетон не удаляется, рабочий слой футеровки зачищается от скрапа и тех участков, которые мешают восстановлению профиля желоба для установки того же шаблона, который использовали при первоначальной заливке массы. После этого производится подливка изношенного слоя этим же бетоном до первоначального профиля, и после соответствующей термообработки желоб вновь эксплуатируется. Таких операций проводится 2–3 за период эксплуатации желоба, т. е. до момента полного удаления бетонной футеровки из желоба. От операций периодического планового торкретирования отказались, поскольку массы для торкретирования содержали значительное количество воды, а нанесенный торкрет-слой не был устойчив к абразивному износу в той же мере, что и бетон.

При применении новых огнеупорных наливных бетонов стабильно была достигнута стойкость до 250 тыс. т пропуска чугуна до первой подливки. В настоящее время она увеличилась до 300 тыс. т, а от ремонта до ремонта по желобу проходит 850–900 тыс. т чугуна, максимально — около 1 млн т. Продолжительность эксплуатации желоба увеличилась до 8–9 мес с кратковременными остановками на восстановительный ремонт методом подливки в среднем через 2,5–3,0 мес. Это положительно сказалось на цикличности эксплуа-

тации главных желобов, которые длительное время наполнены расплавом, обеспечивая постоянную требуемую по условиям эксплуатации температуру футеровки и кожуха желобов.

За счет усовершенствования параметров технологии производства чугуна, снижения до минимума длительности продувки доменных печей, изменения геометрии и металлоконструкций желобов, подбора качественных масс для футеровки элементов литейных дворов, внедрения другой логистики и качества про-

водимых ремонтов желобов и других новшеств было достигнуто снижение удельного расхода огнеупорных материалов. Динамика изменения удельного расхода огнеупорных материалов на главных желобах за последние 5 лет показана на рисунке.

Специалисты комбината продолжают разрабатывать новые методы усовершенствования огнеупорных материалов для доменного производства. В настоящее время акцент делается на повышение стойкости футеровки укрытий, качающихся ванн и леточных масс.

Библиографический список

1. **Смирнов, Л. А.** Конвертерный передел ванадиевого чугуна / Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин, С. К. Носов [и др.]. — Екатеринбург : Среднеуральское кн. изд-во, 2000. — 523 с.

2. **Смирнов, Л. А.** Разработка и развитие передела ванадийсодержащих чугунов кислородно-конвертерным процессом / Л. А. Смирнов, А. В. Кушна-

рёв, М. С. Фомичёв [и др.] // Сталь. — 2013. — № 9. — С. 32–36. ■

Получено 13.03.14

© А. В. Кушнарёв, Э. А. Вислогузова,
К. В. Миронов, Е. Н. Баранов,
2014 г.

Представительство Promat GmbH

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

Promat
High Performance Insulation

УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛРАЗЛИВНЫХ КОВШЕЙ



Достоинства применения в сталковшах:

- 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 сталковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будут одинаковые;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём сталковша;
- Значительно снижает температуру оболочки сталковша;
- Снижает температуру поступающего расплава;
- Увеличивает стойкость рабочего и арматурного слоя;
- Снижает скорость остывания стали;
- Уменьшение времени на ремонты;
- Является защитным барьером в случае прохода металла.

Выпускаемая продукция:

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

Приглашаем Вас оценить все достоинства эффективного применения продукции PROMAT:

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

Ищем партнеров для развития дистрибуторской сети в регионах.



ПЛАВКА ЦИРКОНА В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ — МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СЫРЬЕВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Приведены данные по получению огнеупорных материалов и сырьевых полуфабрикатов плавлением циркона в модернизированной электродуговой печи ЭДП-600М. Получены плавнелитые и гранулированные материалы, а также материалы с пониженным содержанием кремнезема. По структуре все они являются бадделитокремнеземистыми, так как состоят из бадделита и стекловидной фазы.

Ключевые слова: циркон, электродуговая печь, плавнелитые огнеупоры, бадделитокремнеземистые материалы (БКМ), стеклофаза.

Циркон — важнейший минерал циркония и основа цирконовых концентратов, содержащих до 99 % $ZrSiO_4$. Мировое производство цирконовых концентратов в последние 5 лет превышает 1 млн т/год; в 2013 г. оно составляло 1,2 млн т (www.cmmarket.ru). Цирконовые концентраты являются широко востребованным сырьем для огнеупорной и керамической промышленности, на долю которой в структуре мирового потребления концентрата приходится более 60 % [1]. Ведущие мировые производители огнеупоров по керамической технологии выпускают цирконовые огнеупоры марок ZPR, ZS 1300, ZS 835 и др. («SEPR Group», Франция), ZETTRAL 65GS («RHI Group», Австрия). Известны также материалы цирконового состава, производимые фирмой SEPR в виде гранул размерами от 0,4 до 2,5 мм (марка ER 120). Такие гранулы используются в качестве мелющих тел бисерных мельниц. Цирконовые огнеупоры, получаемые по керамической технологии и характеризующиеся высокими физико-химическими и коррозионными характеристиками, широко применяются в металлургии и стекловарении, особенно при варке малощелочных спецстекло и стекловолокна. О получении цирконовых материалов методом плавления и кристаллизации из расплава имеются крайне ограниченные сведения. Одной из причин трудности получения плавного циркона (в первую очередь это касается плавнелитых

материалов) является сложность плавления и литья высоковязких расплавов с повышенным содержанием кремнезема. Другая причина — отсутствие в России плавильных установок с высокими энергетическими возможностями, позволяющих осуществлять перегрев расплава и слив его в форму. Создание модернизированной электродуговой установки ЭДП-600М со сдвигающимися электродами [2] позволило приступить к экспериментальным работам по плавлению тугоплавких оксидных материалов, в том числе циркона. На первом этапе исследований определяли технологичность плавления цирконового концентрата и возможность получения плавных материалов в виде отливок или гранул. В качестве сырьевых материалов использовали цирконовый концентрат марки КЦЗ. Химический состав концентрата по ТУ У 14-10-015–98, %: 65,0 ZrO_2 , 32,5 SiO_2 , 1,8 Al_2O_3 , 0,4 TiO_2 , 0,15 Fe_2O_3 , 0,1 MgO , 0,1 CaO .

Экспериментальные работы показали, что большое содержание кремнезема в цирконовом концентрате требовало форсированного режима при его плавлении и значительного перегрева расплава, обеспечивающего слив его в литейную форму. Для увеличения электропроводности и снижения вязкости расплава отдельные плавки осуществляли с использованием шихты с добавкой 2 % кальцинированной соды. Полученный в печи расплав, температура которого составляла 1900–1950 °С, заливали в литейные графитовые формы размерами 145 × 200 × 300 мм. Образцы плавных материалов характеризовались высокой кажущейся плотностью (4,0 г/см³) и низкой открытой пористостью



В. А. Соколов
E-mail: sokolov235@yandex.ru

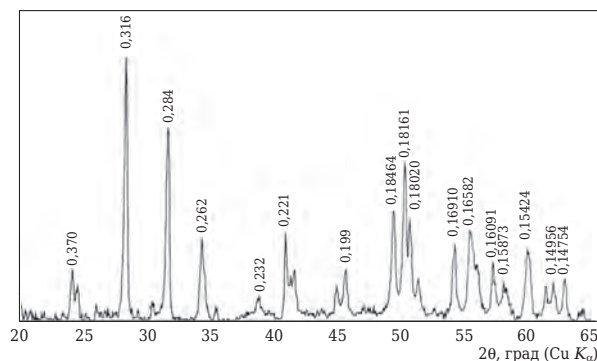


Рис. 1. Рентгенограмма плавленного цирконового концентрата

(<1 %). По результатам рентгенофазового анализа кристаллическая фаза синтезированных материалов представлена моноклинной модификацией ZrO_2 . Об этом свидетельствует характерная рентгенограмма плавленного цирконового концентрата, на которой все характеристические пики принадлежат моноклинной модификации ZrO_2 — бадделейту (рис. 1).

По данным петрографического анализа структура плавленного циркона является двухфазной и состоит из кристаллов бадделейта со средними размерами 30–50 мкм и стекловидной фазы, занимающей около 40 об. % (рис. 2, а). Испытания образцов плавленного циркона в расплавах алюминия и его сплавов при 800–850 °С показали, что образцы характеризуются нулевыми значениями смачиваемости и разъедания в расплаве. Однако в расплавах хрустального и боросиликатного стекла Е степень коррозии синтезированных материалов при 1450 °С находится на уровне 0,8 мм/сут, что является значительным и препятствует использованию их при производстве исследуемых расплавов стекол.

Использование для плавления шихт на основе цирконового концентрата с добавками 3–5 % соды позволило значительно повысить технологичность электроплавки и литья расплава с получением плавленных бадделейтокремнеземистых материалов (БКМ). По данным петрографического анализа структура плавленного циркона с повышенным содержанием Na_2O состоит из кристаллов бадделейта округлой формы (рис. 2, в) и дендритов размерами до 50 мкм (рис. 2, г), разобленных стеклофазой. Структурные особенности БКМ с повышенным содержанием Na_2O послужили основанием для получения технического ZrO_2 для производства огнеупоров методами гравитационного обогащения и гидрометаллургии. Кроме того, исследовали гранулированные материалы, применяемые за рубежом в качестве

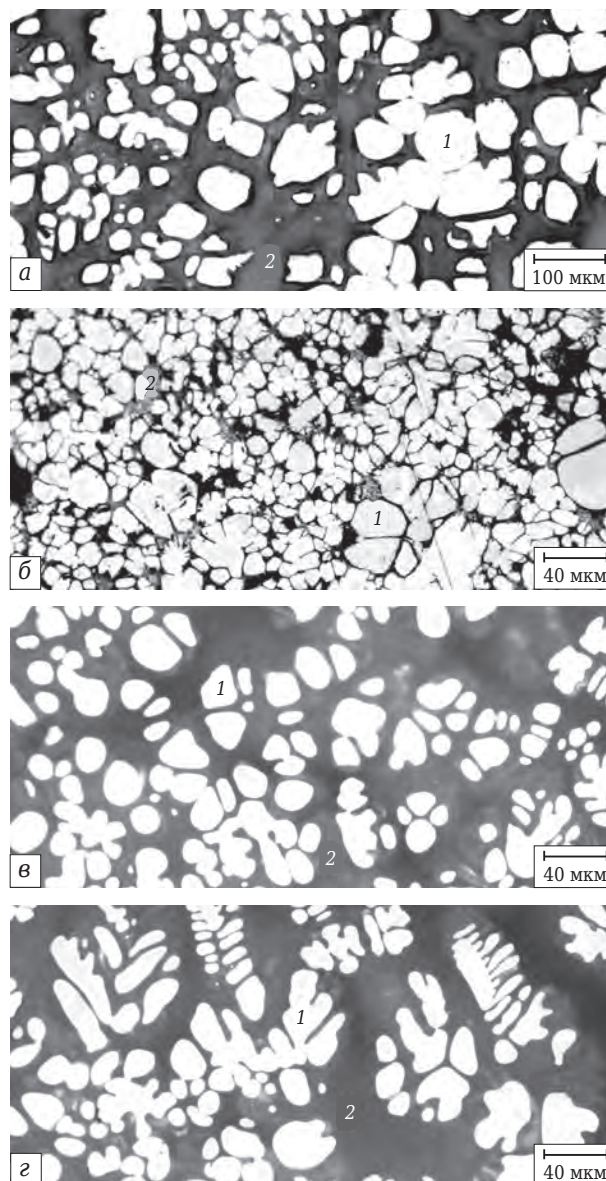


Рис. 2. Структура: а — плавленный цирконовый концентрат; б — БКМ (85 % ZrO_2 , 10 % SiO_2); в, г — БКМ (60 % ZrO_2 , 30 % SiO_2 , 4 % Na_2O): 1 — бадделейт; 2 — стеклофаза

теплоизоляции для печных агрегатов. Гранулированный материал получали по технологии диспергирования цирконового расплава воздухом со сливом его в металлический контейнер с водой. При этом выход гранул мелких фракций (<1,6 мм) составил 75 %, внешний вид гранул показан на рис. 3, а. Структура плавленных материалов представлена мелкими кристаллами бадделейта в виде зерен и дендритов размерами 1–3 мкм, разобленных стеклофазой.

Для производства цирконистых огнеупоров (цирконовых, бадделейтовых, плавнелитых бадделейтокорундовых) используют два вида дефицитного сырья — циркон и диоксид циркония. При этом высокая цена диоксида цир-

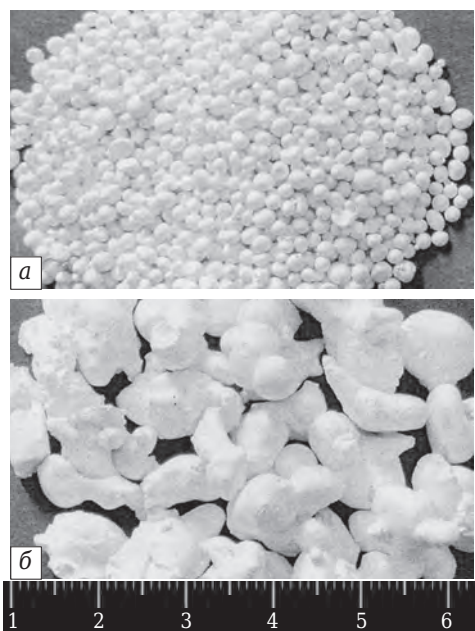


Рис. 3. Гранулы плавного циркона (а) и агломераты БКМ (85 % ZrO_2 , 10 % SiO_2) (б)

кония, обусловленная степенью его чистоты (99,0 % ZrO_2), ограничивает ассортимент огнеупорной продукции на его основе. В ряде случаев экономически целесообразным является выпуск огнеупорных материалов из сырья, содержащего 85–95 % ZrO_2 и 3–10 % SiO_2 [3, 4].

Плавка циркона с различными восстановителями в электродуговой печи позволяет сни-

зить в нем содержание SiO_2 более чем в 2 раза и получить сырьевые полуфабрикаты типа БКМ, содержащие более 80 % ZrO_2 . При использовании углеродистого восстановителя (литейный кокс состава, %: 94,3 углерод, 0,8 зола, 4,8 летучие) были получены БКМ с содержанием SiO_2 10 %; продукт в виде агломератов размерами 10–15 мм показан на рис. 3, б. Значительное снижение количества стеклофазы в результате обескремнивания циркона наглядно видно по структуре плавного материала (см. рис. 2, б). В структуре этого материала бадделейт присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен овальной и округлой формы размерами до 80 мкм; средний размер 20–30 мкм. При регулировании содержания восстановителя в шихте возможно получение плавных БКМ с содержанием SiO_2 до 5 %. Продукт может быть использован также в качестве сырья вместо диоксида циркония в производстве плавнелитых огнеупоров БК-37 и БК-41 [5]. Задача следующего этапа исследований — разработка технологии получения технического диоксида циркония с содержанием ZrO_2 не менее 95 %, предназначенного для использования в производстве плавнелитых и спеченных огнеупоров, абразивов и ферросплавов. Для получения диоксида циркония с содержанием 99 % ZrO_2 плавный технический диоксид циркония предложено подвергать дополнительной гидрометаллургической обработке.

Библиографический список

1. **Быховский, Л. З.** Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков [и др.] // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. — 2007. — № 23. — С. 127.
 2. **Гаспарян, М. Д.** Опыт-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов : сб. научных трудов VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология» / М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов. — М. : ИТЕП, НИТУ МИСиС, 2006. — С. 117, 118.
 3. **Thorpe, M. L.** Electric-arc furnace turns zircon sand to zirconia / M. L. Thorpe, P. H. Wilks // Chemical Engineering. — 1971. — Vol. 78, № 26. — P. 117–119.
 4. **Wilks P. H.** Arc-plasma dissociation of zircon / P. H. Wilks // Chemical Engineering. — 1975. — Vol. 82, № 24. — P. 56, 57.
 5. **Соколов, В. А.** Карботермическое разложение циркона в дуговой печи / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 78–81.
- Sokolov V. A.** Arc furnace assisted carbothermal decomposition of zircon / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 208–211. ■

Получено 06.04.14
© В. А. Соколов,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



10-я международная выставка-конференция «Minerals, Metals, Metallurgy & Materials» — MMM-2014

4–7 сентября 2014 г.
г. Нью-Дели, Индия

<http://ural-cci.ru/activities/>

К. Т. Н. С. Р. Замятин, В. Е. Гельфенбейн, Ю. Л. Журавлёв, О. Л. Бабакова (✉)

ЗАО «Опытный завод огнеупоров», г. Верхняя Пышма, Россия

УДК 666. 762.1: 666.974.2

БОНИТОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ БЕТОН

Представлены технология изготовления бонитового (гексаалюминатного) теплоизоляционного заполнителя на основе высокоглиноземистого материала (носителя-катализатора после службы) и высокоглиноземистого цемента, а также свойства заполнителя и теплоизоляционных бетонов с его использованием. Бетоны отличаются повышенными прочностью и деформативностью, низкой теплопроводностью, малой усадкой до 1450 °С и могут быть рекомендованы для высокотемпературной теплоизоляции.

Ключевые слова: теплоизоляционный бетон, бонитовый заполнитель, высокотемпературная изоляция.

Применение теплоизоляционных огнеупоров рационально в отношении экономии топлива, электроэнергии, уменьшения материалоёмкости и увеличения производительности тепловых агрегатов [1]. Выпускаемые промышленностью теплоизоляционные огнеупоры пористостью выше 45 % имеют низкий предел прочности при сжатии (2,5–5,0 МПа) и высокую теплопроводность при 800–1000 °С, что не позволяет использовать их в рабочем слое футеровки печей. Низкая прочность связана с концентрацией напряжений крупными порами, высокая теплопроводность — с пропускной способностью крупнопористых структур к тепловому излучению [2]. Теплопроводность изделий с крупными порами выше, чем у изделий с мелкими порами, при одинаковой общей пористости. Термостойкость мелкопористых огнеупоров выше из-за образования микротрещиноватой структуры при нагревании. Кладка плотных огнеупоров в сочетании с теплоизоляционными недостаточно эффективна из-за повышенной газопроницаемости футеровки и, как следствие, высокой температуры между слоями. При разработке технологии теплоизоляционных огнеупорных изделий и бетонов следует стремиться к получению мелкопористых структур, обеспечивающих повышение их прочности, термостойкости и уменьшение теплопроводности.

В процессе кристаллизации гексаалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ из высокоосновных алюминатов ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) структура огнеупора разрыхляется [3], при этом образуется микропористая структура с размерами пор преимущественно 1–10 мкм [4]. На этом основана технология получения микропористого теплоизоляционного заполнителя марки SLA-92 и теплоизоляционных огнеупорных бетонов на его основе в качестве альтернативы огнеупорным волокнистым материалам [5, 6]. Теплоизоляционные бетоны на основе заполнителя SLA-92 отличаются долговременной температурной стабильностью до 1500 °С, низкой теплопроводностью (0,4 Вт/(м·К)), высокой термостойкостью, возможностью применения в области высокотемпературной теплоизоляции. Вместе с тем сложная технология получения теплоизоляционного сырьевого материала [6] и высокая рыночная цена заполнителя SLA-92 препятствуют его широкому применению.

Авторы настоящей статьи разработали менее затратную технологию получения гексаалюминатного микропористого теплоизоляционного заполнителя марки ЗГАТ-85 [8] и теплоизоляционных бетонов на его основе. В качестве исходных материалов использовали глиноземистые сферы (носители-катализаторы после службы) и высокоглиноземистый цемент. Глиноземистые сферы имеют следующие показатели: огнеупорность не ниже 1770 °С, массовая доля, %: Al_2O_3 96,8, SiO_2 0,24, Fe_2O_3 0,35, $\Delta m_{\text{прк}}$ 4,9, размер гранул 2–10 мм, насыпная масса 0,82 г/см³, усадка при 1650 °С 10–12 %, фазовый состав — $k\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глиноземистые сферы размалывали в вибромельнице до получения материала со следующим распределением частиц, %: $< D_{60 \text{ мкм}}$ 92,42, $< D_{10 \text{ мкм}}$ 65,74, $< D_{5 \text{ мкм}}$ 37,75, $< D_{1 \text{ мкм}}$ 0,20. В качестве кальцийсодержащего компо-

✉
О. Л. Бабакова
E-mail: babakova@e1.ru

Таблица 1. Показатели образцов после нагревания

Температура, °С / выдержка, ч	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Усадка, %
150 / 2	1,35	57	10,0	0,7
1000 / 2	1,31	65	14,0	2,4
1200 / 2	1,28	71	5,8	2,8
1300 / 2	1,28	70	9,0	3,0
1450 / 2	1,31	65	11,4	3,7

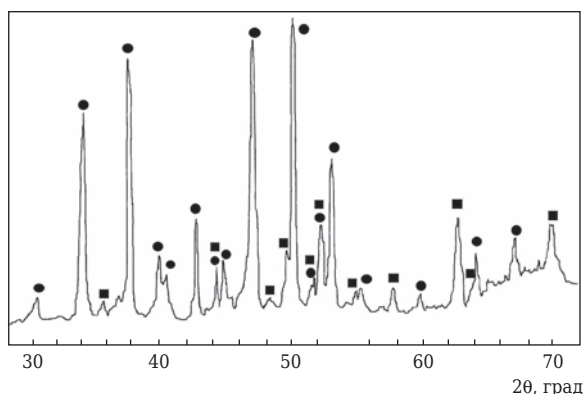


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы бонитового теплоизоляционного заполнителя, нагретого при 1450 °С: ● — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (содержание в пробе > 90 %); ■ — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

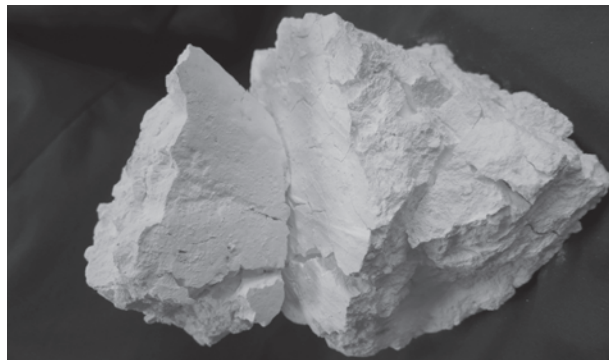


Рис. 2. Фрагмент бонитового брикета после обжига

нента использовали цемент марки Secar-71 со следующими показателями: огнеупорность 1590–1620 °С, массовая доля, %: Al_2O_3 68,7–70,5, CaO 28,5–30,5, SiO_2 0,2–0,6, Fe_2O_3 0,1–0,3, плотность 2,90–3,05 г/см³, минеральный состав: CA , CA_2 (основные фазы), C_{12}A_7 , A_α (вторичные фазы), дисперсность цемента, %: $< D_{90 \text{ мкм}}$ 40–60, $< D_{50 \text{ мкм}}$ 10–20, $< D_{10 \text{ мкм}}$ < 10.

Тонкомолотый порошок глиноземистых сфер и высокоглиноземистый цемент смешивали в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение гексаалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Смесь увлажняли до получения однородной массы. Из полученной массы заливали образцы, которые после твердения нагревали в интервале 150–1450 °С. Ос-

новные показатели образцов после нагревания приведены в табл. 1. С повышением температуры до 1300 °С кажущаяся плотность образцов уменьшается, а пористость увеличивается, и образцы непрерывно дают усадку. При 1450 °С кажущаяся плотность повышается, а пористость снижается. Изменение свойств связано с двумя протекающими процессами: 1 — со спеканием и усадкой пористой глиноземистой составляющей, 2 — с кристаллизацией и ростом новообразований (CA_2 , CA_6) с меньшей плотностью. Максимальная пористость (70–71 %) и минимальная кажущаяся плотность образцов соответствуют температуре 1200–1300 °С. Фрагмент рентгенограммы образца заполнителя, обожженного при 1450 °С, показан на рис. 1.

Отработана технология промышленного изготовления теплоизоляционного гексаалюминатного заполнителя марки ЗГАТ-85. Из тонкомолотой смеси, затворенной водой, формовали брикеты. Испытали несколько способов формования брикетов: накаткой, виброформованием и заливкой. Наиболее технологичным оказался способ заливки массы в формы. После твердения брикеты без сушки навалом загружали в газокамерную печь и обжигали при 1450 °С. Полученные брикеты (рис. 2) дробили и рассеивали на фракции 6–3, 3–1 и мельче 1 мм. Основные показатели заполнителя марки ЗГАТ-85 приведены ниже:

Огнеупорность, °С, не ниже	1770
Массовая доля, %:	
Al_2O_3 , не менее	85
Fe_2O_3 , не более	0,5
Содержание $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, %, не менее	90
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,3
Насыпная масса (3–1 мм), г/см ³	1,2
Пористость, %	65
Усадка при 1450 °С, %, не более	0,5
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,5

С использованием заполнителя ЗГАТ-85 разработаны три марки теплоизоляционного бетона: низкоцементный марки ББТ-80нц, среднецементный вибрированный марки ББТ-80вц и литой (торкрет-масса) марки ББТ-80вц-л. Показатели теплоизоляционных бетонов приведены в табл. 2. В процессе нагрева-

Таблица 2. Характеристика теплоизоляционных бетонов

Показатели	Норма для марки		
	ББТ-80нц	ББТ-80вц	ББТ-80вц-л
Массовая доля, %:			
Al ₂ O ₃ , не менее	80	80	80
Fe ₂ O ₃ , не более	0,5	0,5	0,5
Фазовый состав (расчетный), %:			
CA ₆	63	68	68
CA ₂	12	20	20
CA	5	12	12
A _α	20	—	—
Пористость, %, при температуре, °С:			
350	53,5	—	—
1000	58	70	73
1200	—	71	74,5
1300	—	—	74
1450	52	68	69,4
Кажущаяся плотность, г/см ³ , при температуре, °С:			
350	1,70	—	—
1000	1,68	1,26	1,13
1200	—	1,30	1,11
1300	—	—	1,12
1450	1,73	1,34	1,21
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:			
350	13	—	—
1000	20	—	1,1
1200	—	8,0	2,1
1300	—	—	2,5
1450	27	9,4	6
Усадка при 1450 °С, %	0,5	0,9	2,9
Температура деформации под нагрузкой t _{0,6p} , °С	1600	—	—
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре (средней), °С:			
350 (186)	0,52	0,53	0,39
600 (311)	0,45	0,35	0,28
1000 (511)	0,40	0,29	0,22

ния бетонных теплоизоляционных образцов под нагрузкой при взаимодействии высокоосновных алюминатов кальция цемента с остаточным корундом происходит рост образцов начиная с 1100 °С (рис.3), связанный с кристаллизацией вначале CA₂, а затем CA₆. Это подтверждается также кривой роста образ-

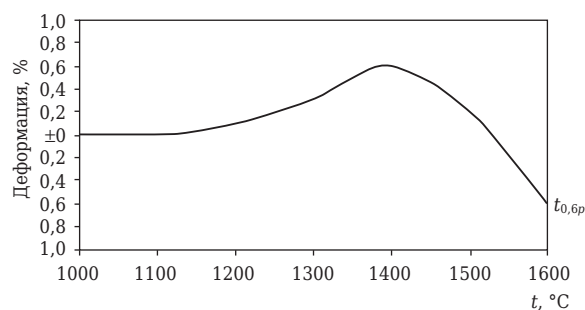


Рис. 3. Кривая деформации под нагрузкой бетона марки ББТ-80нц

цов в этом температурном интервале (рис. 4). Практически до температуры начала деформации под нагрузкой образуется стабильная безусадочная структура бетона. Из приведенных данных следует, что теплоизоляционные бетоны на основе заполнителя ЗГАТ-85 имеют достаточно высокую прочность по сравнению со

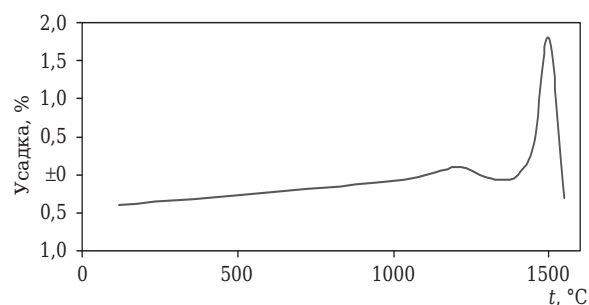


Рис. 4. Изменение объема теплоизоляционного бетона ББТ-80нц при нагревании

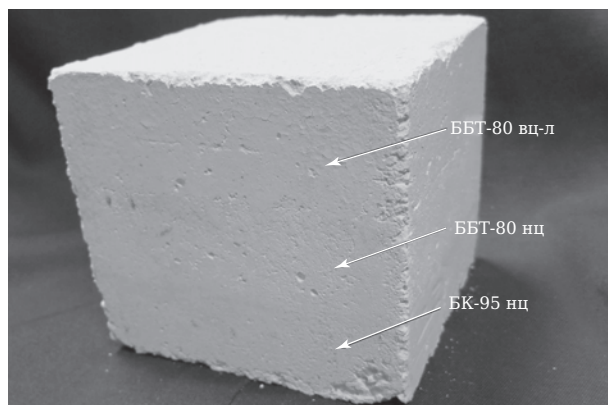


Рис. 5. Образец трехслойного бетона после термообработки на 1000 °С

стандартными теплоизоляционными огнеупорами, низкую теплопроводность при повышенных температурах и высокую деформативную устойчивость. Теплоизоляционные бетоны гексаалюминатного состава различной плотности имеют одинаковое линейное термическое расширение, идентичное с корундовыми бетонами (0,9–1,1 %), что позволяет использовать их при изготовлении многослойных изделий и футеровок с корундом и плотным бонитом без образования трещин между слоями при нагревании. На рис. 5 показан образец трехслойного бетона после термообработки при 1000 °С.

Бонитовые теплоизоляционные бетоны успешно использованы в различных тепловых агрегатах и могут быть рекомендованы для высокотемпературной изоляции, например в контрольных футеровках сталеразливочных ковшей и промежуточных ковшей, в стенах и сводах термических печей, подинах туннельных вагонеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология изготовления бонитового теплоизоляционного заполнителя на основе высокоглиноземистого материала (носителя-катализатора после службы) и высокоглиноземистого цемента. Теплоизоляционные бетоны на основе бонитового заполнителя и гидравлических вяжущих обладают высокими прочностью, деформативными свойствами и низкой теплопроводностью. Бетоны могут быть рекомендованы к использованию для высокотемпературной изоляции.

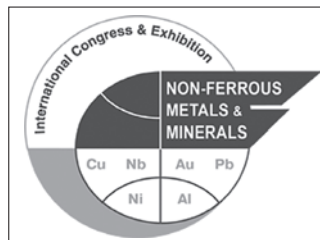
Библиографический список

1. **Лурье, М. А.** Легковесные огнеупоры в промышленных печах / М. А. Лурье, В. П. Гончаренко. — М. : Металлургия, 1974. — 240 с.
2. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1972. — 215 с.
3. **Перепелицын, В. А.** Огнеупоры на основе гексаалюмината кальция / В. А. Перепелицын, Н. М. Пермикина // Материалы научно-технической конференции «Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов». Вестник № 1. Научные школы УГТУ–УПИ. — Екатеринбург, 2000. — С. 82–86.
4. **Кокегай-Лоренц, Р.** Опыт промышленного применения микропористого теплоизоляционного материала марки SLA-92 из гексаалюмината кальция / Р. Кокегай-Лоренц, А. Бур, Р. П. Рейчер // Новые огнеупоры. — 2006. — № 3. — С. 27–33.
5. **Ван Гарсель, Д.** Новый теплоизоляционный сырьевой материал для высокотемпературного применения / Д. ван Гарсель, Т. Г. Шварзингер, Г. Роучка // 41-й Международный коллоквиум по огнеупорам, Аахен, сентябрь 1998. — С. 122–128.
6. **Van Garsel, D.** Long term high temperature stability of microporous calcium hexaluminate based insulating materials / D. van Garsel, A. Buhr, V. Gnauck. — Düsseldorf : Verlag Stahleisen GmbH. — 1999. — S. 181–186.
7. **Пат. WO 0030999 (A1), МПК C 04 B 35/101, C 04 B 35/66, C 04 B 38/00.** Insulating raw material for high temperature applications / Kriechbaum Gangolf W., van Garsel Doris, Wolfram Lingenberg, Gnauck Volker; заявл. 23.11.99; опубл. 02.06.00.
8. **Пат. 2433106 RU.** Способ получения теплоизоляционного гексаалюминаткальциевого материала / Замятин С. Р., Гельфенбейн В. Е., Журавлёв Ю. Л., Матвеева О. Л.; заявл. 11.01.10; опубл. 20.07.11, Бюл. № 20. ■

Получено 28.03.14

© С. Р. Замятин, В. Е. Гельфенбейн,
Ю. Л. Журавлёв, О. Л. Бабакова,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VI международный конгресс и выставка «Цветные металлы-2014»

16–19 сентября 2014 г.

<http://nfmsib.ru/>

г. Красноярск, Россия

К. Т. Н. О. Б. Воронина¹ (✉), А. А. Мелихов¹, К. Т. Н. С. Г. Полубесов¹,
М. В. Агишева², А. В. Власов²

¹ ООО «ТПП «Феррокомплекс», г. Красногорск Московской обл., Россия

² ООО «Промресурс», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.974.2:666.76]:666.97.033.16

РАЗРАБОТКА БЕТОНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИБРОФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ СПЕЦИАЛИСТАМИ ООО «ТПП «ФЕРРОКОМПЛЕКС» И ООО «ПРОМРЕСУРС»*

Техническими специалистами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» для разработки бетонов с характеристиками, не уступающими импортным аналогам, был взят за основу метод относительной оценки физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик с помощью коэффициента соответствия. Применение данного метода позволило разработать три состава бетонов, для производства виброформованных изделий для сталеразливочных и промежуточных ковшей черной металлургии.

Ключевые слова: ковшовой стакан, гнездовой блок, стакан-коллектор, перегородки промежуточного ковша, виброформованные изделия, коэффициент соответствия.

В 2009 г. в ООО «Промресурс» была приобретена и смонтирована линия по производству виброформованных бетонных изделий для сталеразливочного и промежуточного ковшей: стаканов-коллекторов, ковшовых стаканов, гнездовых шибберных и продувочных блоков, перегородок и струегасителей. Первоначально для производства изделий применяли готовые бетонные смеси зарубежных производителей, а также бетоны собственного производства, которые были значительно дешевле импортных, но уступали им по технологическим и эксплуатационным показателям. В связи с этим встал вопрос о разработке бетонных смесей собственного производства, не уступающих по свойствам импортным аналогам и имеющих более низкую себестоимость.

Для решения этого вопроса за основу был взят метод относительной оценки физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик импортного бетона (эталона) и разрабатываемого с помощью коэффициента соответствия. При оценке характеристик разрабатываемого бетона и импортного коэффициент соответствия характеристик принимали равным единице. При получении отличных от единицы результатов коэффициент

соответствия импортному бетону определяли как отношение характеристик разрабатываемого бетона и импортного. Если характеристики разрабатываемого бетона были лучше, чем у импортного, коэффициент соответствия был выше 1, если не достигали эталонного значения, коэффициент соответствия был ниже 1. Окончательный результат считался достигнутым при получении коэффициента соответствия по всем характеристикам на уровне или более 1.

Разработка собственных бетонов с применением такого метода была начата в 2011 г. В результате этого технологами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» разра-

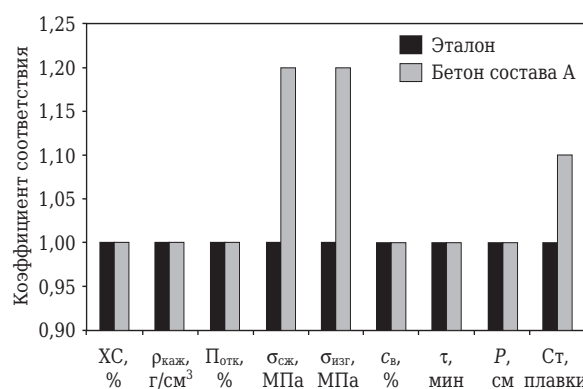


Рис. 1. Коэффициенты соответствия характеристик бетона состава А и импортного. Обозначения: ХС — химический состав; р_{каж} — кажущаяся плотность; П_{отк} — открытая пористость; σ_{сж} и σ_{изг} — пределы прочности при сжатии и изгибе; c_в — содержание воды затворения; τ — время схватывания; P — растекаемость; Ст — стойкость у потребителя

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



О. Б. Воронина

E-mail: vob@apms.ru; 61072@bk.ru

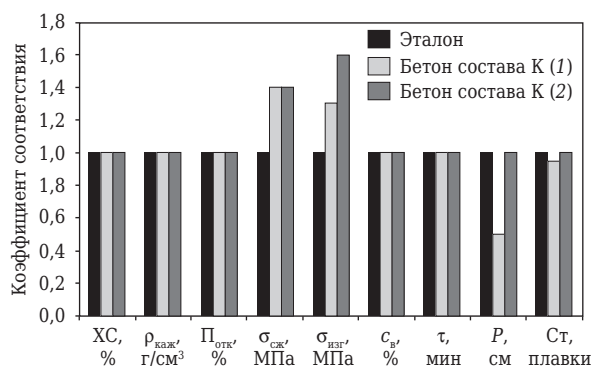


Рис. 2. Коэффициенты соответствия характеристик бетона состава К и импортного; обозначения такие же, как на рис. 1

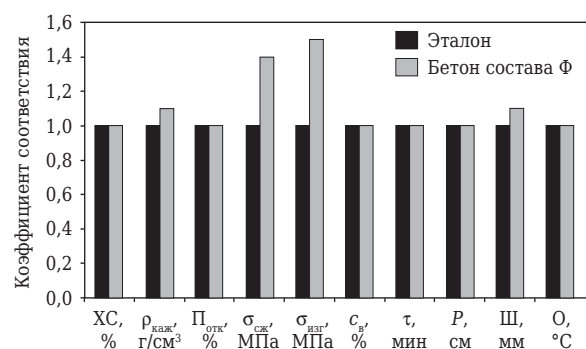


Рис. 3. Коэффициенты соответствия характеристик бетона разрабатываемого состава Ф и импортного; обозначения такие же, как на рис. 1 и 2; Ш – шлакоустойчивость; О – огнеупорность

ботаны бетон состава А для гнездовых блоков и ковшевых стаканов и бетон состава К для стаканов-коллекторов. На рис. 1 показаны коэффициенты соответствия физико-химических и реологических характеристик бетона состава А импортному бетону. Бетон состава А по технологическим и химическим характеристикам соответствует импортному, а по механическим — превосходит его, что подтверждают промышленные испытания изделий.

Параллельно с разработкой состава для гнездовых блоков вели работу над составом К для производства стаканов-коллекторов. Бетон разрабатывали в два этапа: 1 — получение физико-механических свойств, аналогичных свойствам импортного бетона, 2 — доработка по растекаемости и стойкости у потребителя. На рис. 2 показаны коэффициенты соответствия характеристик бетона первоначального (1) и окончательного состава К (2) и импортного.

Первоначальный состав К разрабатываемого бетона уступал импортному по растекаемости и стойкости изделий у потребителя. После доработки полученный бетон марки К полностью соответствовал по характеристикам импортному аналогу, а по механической прочности превосходил его.

На данный момент технологами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» проводятся лабораторные разработки бетонов состава Ф для изделий промежуточного ковша. В качестве основных характеристик были выбраны шлакоустойчивость, химический состав, огнеупорность, технологические и физико-механические свойства бетона. На рис. 3 показаны коэффициенты соответствия бетона состава Ф импортному. Бетон разрабатываемого состава Ф соответствует импортному бетону по исследованным характеристикам, а по шлакоустойчивости, кажущейся плотности и механической прочности имеет более высокие показатели.

В настоящее время проводятся промышленные испытания изделий из бетона состава Ф. По результатам испытаний будут сделаны окончательные выводы по применению полученного состава в промышленном масштабе.

В перспективе планируется расширение сортамента бетонов для производства виброформованных изделий с использованием методики относительной оценки свойств разрабатываемых составов с помощью коэффициентов соответствия, а также спектра наименований выпускаемых виброформованных изделий.

В настоящий момент ООО «ТПП «Феррокомплекс» вышло на опытно-промышленные поставки продукции ООО «Промресурс» на 8 металлургических предприятий России и осуществляет опытные поставки еще на 5 металлургических предприятий. Шибберные узлы с затворами типа «книжка» с применением изделий ООО «Промресурс» имеют следующую стойкость: 22–30 плавков на ковшевых стаканах, 5–7 плавков на стаканах-коллекторах, 55–60 плавков на гнездовых блоках. Стойкость продувочных узлов достигает 50 плавков. ■

Получено 09.03.14

© О. Б. Воронина, А. А. Мелихов, С. Г. Полубесов,
М. В. Агишева, А. В. Власов,
2014 г.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ДВУХОБОРОТНОГО РЕГЕНЕРАТОРА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Предложена оригинальная концепция построения двухоборотной схемы регенерации теплоты дымовых газов в стекловаренных печах. Приведены параметры расчета однооборотного и двухоборотного регенераторов. Показано влияние скорости дыма на эффективность регенеративного теплообмена. Обоснована целесообразность применения двухоборотной схемы регенерации теплоты дыма в стекловаренных печах.

Ключевые слова: стекловаренная печь, регенератор, схема регенерации, энтальпия, огнеупоры, параметры регенератора.

Повышение эффективности регенерации теплоты дымовых газов является одной из важнейших проблем промышленного стекловарения. Комплексный подход к ее решению предусматривает обеспечение высокотемпературного подогрева воздуха (не ниже 1300 °С) и длительную, без замены насадки, эксплуатацию регенеративной системы (8–10 лет). При температуре отходящих продуктов сгорания топлива 1475–1550 °С оба условия могут быть реализованы при конструктивно приемлемой высоте насадки в однооборотном регенераторе. Ограничение высоты насадки обусловлено прежде всего уровнем стекломассы в варочном бассейне печи относительно уровня пола (+ 0,000 или + 6,000), на котором устанавливается стеклоформирующее и иное технологическое оборудование. Кроме того, существенное значение имеет глубина залегания фундаментной плиты под регенератор. При наиболее благоприятном сочетании лимитирующих условий высота насадки может составлять 11–12 м. При температуре дыма ниже 1475 °С, что свойственно современным стекловаренным печам с подковообразным пламенем, расчетная высота насадки, как правило, превышает 12 м, что свидетельствует о необходимости применения двухоборотной конструкции регенератора.

В настоящее время двухоборотная схема регенерации находит ограниченное применение в стекловаренных печах. Во многом это связано с более сложной конструкцией регенератора и большим расходом материалов на его сооруже-

ние. Кроме того, определенную сложность представляет также расчет двухоборотного регенератора. В известных инженерных методиках расчета регенераторов используют допущения и данные, обоснованные практикой работы металлургических печей и/или экспериментом [1, 2]. Понятно, что они не учитывают специфику стекловаренных печей, в том числе особенности физико-химического состава корродиентов и их поведение при охлаждении в насадке регенератора [3]. Последнее представляет особый интерес при разработке двухоборотной схемы регенерации теплоты в стекловаренных печах.

В общем случае расчет регенератора базируется на решении двух уравнений. Из уравнения теплопередачи находится площадь поверхности нагрева насадки, а уравнение теплового баланса предназначено для определения энтальпии и далее температур газовых сред, не заданных условиями расчета:

$$Q_v = K_{\Sigma} \Delta t F_n, \quad (1)$$

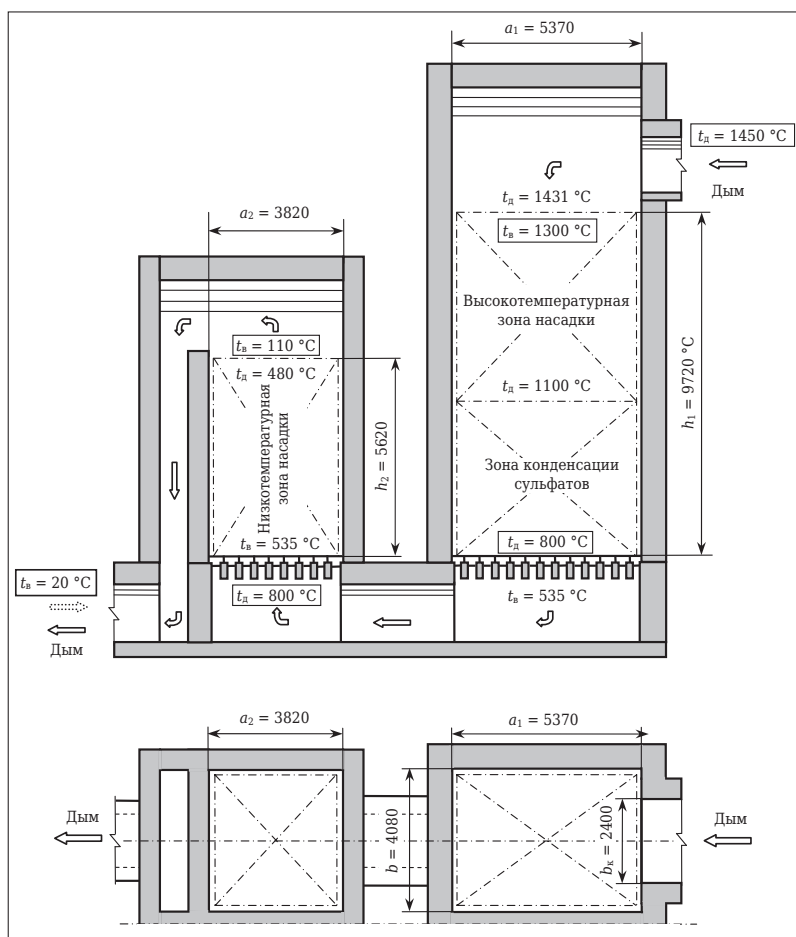
$$\Delta Q_d = \Delta Q_v + \Delta Q_{\text{под}}, \quad (2)$$

где Q_v — количество теплоты, переданной от дыма воздуху за один цикл работы регенератора, кДж; K_{Σ} — суммарный коэффициент теплопередачи от дыма воздуху за один цикл работы регенератора, кДж/(м² · цикл · °С); Δt — среднелогарифмическая разность температур, °С; F_n — площадь поверхности нагрева насадки, м²; ΔQ_d — потери теплоты дымом, кВт; ΔQ_v и $\Delta Q_{\text{под}}$ — затраты теплоты на нагрев воздуха и продуктов подсоса соответственно, кВт.

При равномерном по высоте насадки подсосе атмосферного воздуха уравнение (2) в развернутом виде преобразуется в соотношение

$$V'_d (i'_d - i''_d) = \frac{1}{\eta} V_v (i''_v - i'_v) + m_v V'_d [0,5(i'_d + i''_d) - i_v], \quad (3)$$

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



Геометрические параметры насадки двухоборотного регенератора стекловаренной печи с подковообразным пламенем при скорости дыма на входе в насадку горячей и холодной камер 0,4 и 0,6 м/с соответственно; в рамке указаны заданные значения температуры; t_d и t_b — температура дыма и воздуха

где V'_d — расход дыма на входе в насадку, $\text{м}^3/\text{с}$; i'_d , i'_b и i''_d , i''_b — энтальпия дыма и воздуха на входе в насадку и выходе из нее соответственно, $\text{кДж}/\text{м}^3$; η — коэффициент, учитывающий потери теплоты через кладку; V_b — расход воздуха на горение, $\text{м}^3/\text{с}$; i_b — энтальпия воздуха при температуре окружающей среды, $\text{кДж}/\text{м}^3$; m_b — коэффициент подсоса воздуха в насадку.

Ниже иллюстрируется пример расчета двухоборотного регенератора печи с подковообразным пламенем. Расход дыма на входе в регенератор $5,064 \text{ м}^3/\text{с}$, расход воздуха на горение $4,328 \text{ м}^3/\text{с}$. Поскольку расчет горячей и холодной камер выполняется отдельно, то при обращении к уравнению (3) следует ограничиваться индексацией параметров для входа в насадку (') и выхода из нее (') с указанием соответствующей камеры.

Потери теплоты через кладку регенератора составляют 3 % теплосодержания дыма на выходе из печи i_d [4], в том числе на пути дыма до входа в насадку горячей камеры 1,5 % и че-

рез кладку горячей и холодной камер регенератора 1,0 и 0,5 % соответственно. Общий подсос воздуха составляет 10 % расхода дыма на входе в регенератор ($m_b = 0,1$). При этом 70 % общей величины подсоса воздуха приходится на горячую камеру.

При расчете двухоборотного регенератора (см. рисунок) задаются температура дыма на выходе из печи ($t_d = 1450 \text{ °C}$), температура атмосферного воздуха ($t_b = 20 \text{ °C}$), а также температура воздуха на входе в насадку холодной камеры ($t'_b = 110 \text{ °C}$) и на выходе из насадки горячей камеры ($t'_b = 1300 \text{ °C}$). Температура дыма на входе в насадку горячей камеры ($t'_d = 1431 \text{ °C}$) определяется методом приближения произведения $c'_d t'_d$ к расчетному значению энтальпии ($i'_d = 0,985 i_d = 0,985 \cdot 1,6311 \cdot 1450 = 2329,6 \text{ кДж}/\text{м}^3$). Далее задается температура дыма и воздуха на границе горячей и холодной камер. Для этого необходимо обратиться к структуре насадки в однооборотном регенераторе стекловаренной печи [3].

По условиям службы огнеупоров насадка по высоте камеры (сверху вниз) разбивается на

три зоны: высокотемпературную, конденсации сульфатов и низкотемпературную. Наиболее проблемной является средняя зона насадки. Ее верхняя граница соответствует температуре дыма 1100, а нижняя 800 °C. В интервале 1100–800 °C в дымовых газах конденсируются сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к зашлакованности насадки в этой части регенератора. Для удобства термической чистки насадки целесообразно ограничить ее высоту в горячей камере двумя верхними зонами, а низкотемпературную зону перенести в холодную камеру регенератора. В этом случае температура дыма на выходе из насадки горячей камеры задается равной $t'_d = 800 \text{ °C}$. Этому условию соответствует определяемая из уравнения (3) энтальпия воздуха на входе в насадку горячей камеры $i'_d = 722,5 \text{ кДж}/\text{м}^3$, а ей, в свою очередь, температура воздуха $t'_b = 535 \text{ °C}$.

Протяженность дымохода, связывающего насадку горячей и холодной камер, настолько

Таблица 1. Расчетные параметры регенератора стекловаренной печи

Параметр	Двухоборотный регенератор						Однооборотный регенератор	
	горячая камера			холодная камера				
Скорость дыма на входе в насадку, м/с	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,3	0,4
Площадь поверхности нагрева насадки F_n , м ²	4137,5	3533,8	3129,9	1588,8	1455,2	1351,2	6310,2	5457,5
Объем насадки V_n , м ³	249,2	212,9	188,5	95,7	87,7	81,4	380,1	328,8
Площадь поперечного сечения насадки Ω , м ²	29,2	21,9	17,5	18,8	15,6	13,4	29,2	21,9
Длина и ширина насадки a/b , м	6,08 / 4,80	5,37 / 4,08	4,72 / 3,71	3,92 / 4,80	3,82 / 4,08	3,61 / 3,71	6,08 / 4,80	5,37 / 4,08
Высота насадки h , м	8,53	9,72	10,77	5,09	5,62	6,07	13,00	15,00
Средняя скорость дыма в насадке, м/с	1,58	2,10	2,62	1,69	2,02	2,39	1,40	1,87
Среднее число Рейнольдса для дыма	1123,0	1496,8	1939,0	2400,0	2875,6	3351,1	1292,2	1728,2
Средний коэффициент конвективной теплоотдачи, Вт/(м ² · К):								
для дыма	9,82	11,72	13,80	10,67	11,92	13,10	9,38	11,22
для воздуха	7,44	8,92	10,28	7,58	8,47	9,31	6,26	7,39
Суммарный коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² · К)	7,61	8,91	10,06	6,54	7,14	7,69	6,40	7,40

мала, что потерями теплоты на этом участке дымового тракта можно пренебречь. Тогда температуру дыма на входе в насадку холодной камеры и температуру воздуха на выходе из нее можно принять равными $t'_d = 800$ и $t'_в = 535$ °С соответственно. Энтальпия дыма на выходе из насадки холодной камеры определяется из уравнения (3). Ее величине $i''_d = 719,8$ кДж/м³ соответствует температура дыма на выходе из насадки холодной камеры $t''_d = 480$ °С. Таким образом, задаются и рассчитываются температуры, необходимые для определения Δt в насадке горячей и холодной камер и в целом для выполнения всей процедуры расчета регенератора.

Используемая автором настоящей статьи методика расчета площади поверхности нагрева насадки подробно изложена в публикации [1]. Поэтому далее остановимся лишь на особенностях определения коэффициентов конвективной теплоотдачи α_k для дыма и воздуха, а также и геометрических параметров насадки. Для расчета α_k , Вт/(м² · К), используется критериальное уравнение

$$Nu = 0,196 Re^{0,616}, \quad (4)$$

где Nu — число Нуссельта, $Nu = \alpha_k d_r / \lambda$; Re — число Рейнольдса, $Re = w d_r / \nu$; d_r — гидравлический диаметр насадки, м; λ — коэффициент теплопроводности дыма (воздуха), Вт/(м · К); w — действительная скорость дыма (воздуха)

в насадке, м/с; ν — коэффициент кинематической вязкости дыма (воздуха), м²/с.

Параметры λ и ν , а также теплоемкость дыма и воздуха при постоянном давлении определяются по аддитивным уравнениям. Параметры компонентов газовых сред при средних температурах верха и низа насадки в каждой камере являются справочными данными.

При расчете действительной скорости газовых сред задается скорость дыма на входе в насадку $w_{д0}$ при нормальных условиях. Расчет горячей и холодной камер выполнен при $w_{д0}$, равной 0,3, 0,4, 0,5, и при $w_{д0}$, равной 0,5, 0,6, 0,7 м/с, соответственно. Параметры насадочного элемента горшкового типа TL 14/175 (по классификации фирмы «RHI Glass GmbH»): размер ячейки 140 × 140 мм, толщина стенки 40 мм, высота 175 мм; расчетные параметры ν 0,330 м³/м³, f_1 16,6 м²/м³, f_2 0,578 м²/м², d_r 0,146 м. Геометрические параметры и масса насадки рассчитывают по формулам

$$V_n = \frac{F_n}{f_1}, \omega = \frac{V'_d}{w_{д0}}, \Omega = \frac{\omega}{f_2}, h = \frac{V_n}{\Omega}, M = \nu \rho V_n,$$

где V_n — объем насадки, м³; f_1 — удельная поверхность нагрева насадки, м²/м³; ω — площадь живого сечения насадки, м²; Ω — площадь поперечного сечения насадки, м²; f_2 — удельная площадь живого сечения насадки, м²/м²; h — высота насадки, м; ν — удельный объем насадки, м³/м³; M — масса насадки, кг; ρ — плотность материала насадки, кг/м³.

Таблица 2. Расход огнеупоров на насадку регенератора (2 камеры), т

Огнеупор	Двухоборотный регенератор						Однооборотный регенератор	
	горячая камера			холодная камера				
	при скорости дыма на входе в насадку при н. у., м/с							
	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,3	0,4
QMZR-12	21,44	16,09	12,86	—	—	—	21,44	16,09
QMZ-97	239,59	202,15	181,88	—	—	—	229,60	203,22
QMZR-12B	245,12	215,81	186,14	—	—	—	532,87	452,18
DN-a	—	—	—	148,43	136,02	126,25	—	—
Итого	506,15	434,05	380,88	148,43	136,02	126,25	783,91	671,49

Таблица 3. Характеристика огнеупорных изделий

Показатели	QMZR-12	QMZ-97	QMZR-12B	DN-a
Массовая доля, %:				
MgO	78,38	96,60	78,17	—
SiO ₂	6,85	0,90	7,00	—
CaO	—	1,30	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	1,20
Al ₂ O ₃	—	—	—	45,0
ZrO ₂	12,38	—	12,76	—
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,18	2,96	3,16	2,35
Пористость, %	13,1	15,2	13,6	13,0
Температура деформации под нагрузкой, °C	1680	1700	1650	1470
Предел прочности при сжатии, МПа	75	88	70	75

Результаты расчета двухоборотного регенератора приведены в табл. 1; здесь же указаны параметры однооборотного регенератора, при расчете которого использованы примерно такие же исходные данные, как в двухоборотном. Анализ табл. 1 позволяет существенно расширить сложившиеся представления о разработке регенераторов стекловаренных печей. Прежде всего, следует отметить, что при компоновке двухоборотной схемы регенерации целесообразно сочетание геометрических размеров насадки в горячей и холодной камерах, рассчитанных при $w_{до}$ 0,3 и 0,5, 0,4 и 0,6, 0,5 и 0,7 м/с соответственно. В этом случае обеспечивается приближенное соответствие средней действительной скорости дыма в обеих камерах регенератора. Из табл. 1 видно, что при сопоставимых условиях двухоборотная схема обеспечивает более высокую эффективность регенеративного теплообмена. Это обусловлено в основном интенсификацией конвективного теплообмена как в дымовой, так и в воздушный период работы регенератора. В результате этого для нагрева воздуха до 1300 °C требуется меньший в среднем на 9 % объем насадки. Более того, локализация низкотемпературной зоны насадки в пределах холодной камеры позволяет существенно рационализировать структуру используемых ог-

неупорных изделий и снизить их потребление (табл. 2).

В однооборотном регенераторе [3] верхние два ряда высокотемпературной зоны насадки выполняют магнетитоциркониевыми огнеупорами, например QMZR-12 (табл. 3), у которых периклазовые зерна защищены слоем из форстерита и диоксида циркония. В остальных рядах используют периклазовые изделия с высоким содержанием MgO, например QMZ-97 (см. табл. 3). В зоне конденсации сульфатов применяют магнетитоциркониевый огнеупор типа QMZR-12B (см. табл. 3). Кристаллы периклаза в этих огнеупорах также защищены слоем форстерита и диоксида циркония. Нижние ряды высокотемпературной зоны интенсивно зашлакованы продуктами конденсации. При термической очистке удаление расплавленных стекловидных шлаков в поднасадочное пространство регенератора происходит через низкотемпературную зону насадки. Как следствие, в этой зоне насадки также используют изделия QMZR-12B. В двухоборотном регенераторе структура насадки в горячей камере примерно такая же, как в однооборотном, в то время как в холодной камере регенератора насадка может выполняться алюмосиликатными или муллитокремнеземистыми огнеупорами (см. табл. 3). Как следствие, расход дорогостоящих изде-

лий типа QMZR-12B уменьшается более чем в 2 раза, а в целом расход огнеупора — в среднем на 15,8 % (см. табл. 2).

В свою очередь, эффективность регенеративного теплообмена значительно зависит от скорости дыма на входе в насадку. В горячей камере двухоборотного регенератора (см. табл. 1) увеличение $w_{до}$ от 0,3 до 0,5 м/с уменьшает площадь поверхности нагрева насадки F_n , необходимой для нагрева воздуха до 1300 °С, на 24,4 %. В холодной камере изменение $w_{до}$ от 0,5 до 0,7 м/с приводит к уменьшению F_n на 15,0 %. Кроме того, скорость дыма на входе в насадку определяет ее геометрические размеры. При прочих равных условиях площадь поперечного сечения Ω и высота насадки h связаны однозначными ранее приведенными зависимостями с $w_{до}$. Существующее представление о возможности манипуляции параметрами Ω и h при заданной величине V_n является ошибочным. Площадь поперечного сечения насадки задается скоростью дыма и не может быть изменена без изменения $w_{до}$. Таким образом, обоснованное задание скорости дыма на входе в насадку является одним из важнейших условий разработки рациональной конструкции регенератора.

В отличие от горячей камеры скорость дыма в насадке холодной камеры не является критичным параметром для стойкости насадки. Для горячей камеры возможность повышения скорости дыма на входе в насадку лимитируется двумя обстоятельствами. Во-первых, требованиями к гидродинамическому режиму течения газа в насадке. Для обеспечения высокой стойкости последней к воздействию коррозийных агентов необходимо обеспечить ламинарный режим течения дыма в насадке. В этом плане скорость дыма 0,3–0,5 м/с не является критичной. Во-вторых, скорость дыма лимитируется требованиями к геометрическим размерам поперечного сечения насадки. Поскольку $\Omega =$

$= ab$, то предметом конструкторских изысканий является выбор соотношения длины a и ширины b поперечного сечения насадки. На наш взгляд, приближенное соотношение этих параметров при условии $a > b$ следует выбирать, руководствуясь вторым золотым сечением $a : b = 56 : 44$, с учетом которого $a = \sqrt{56\Omega/44}$ или $b = \sqrt{44\Omega/56}$. При этом ширина насадки должна удовлетворять опытным соотношениям $b = (1,7 - 1,8)b_k$,

где b_k — ширина дымового (воздушного) огнеупорного канала, связывающего рабочее пространство печи с регенератором, м.

Выполнение последнего соотношения гарантирует коррозионную стойкость продольных стен регенератора в пространстве над насадкой, подвергаемых воздействию твердых пылевидных компонентов шихты, содержащихся в турбулентном потоке печных газов на выходе из дымового канала. При заданных исходных данных, руководствуясь последним соотношением, скорость дыма на входе в насадку горячей камеры или насадку однооборотного регенератора следует ограничить величиной 0,4 м/с (см. табл. 1); при большей скорости дыма $b < (1,7 - 1,8)b_k$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная концепция построения двухоборотной схемы регенерации теплоты дымовых газов позволяет существенно повысить эффективность регенеративного теплообмена в условиях стекловаренных печей. Двухоборотную конструкцию регенератора можно рассматривать не только как полноценную альтернативу однооборотному регенератору, но и как более экономичную и технологически приспособленную к обслуживанию и длительной эксплуатации.

Библиографический список

1. Лисиенко, В. Г. Теплотехника. Теплообменные аппараты металлургических печей : учебное пособие / В. Г. Лисиенко, В. Б. Кутыин. — Свердловск : УПИ, 1982. — 76 с.
2. Гордон, Я. М. Теплотехнические расчеты металлургических печей : учебник для вузов ; 3-е изд. / Я. М. Гордон, Б. Ф. Зобнин, М. Д. Казяев [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 368 с.
3. Дзюзер, В. Я. Граничные условия для расчета кладки и насадки регенератора стекловаренной

печи / В. Я. Дзюзер // Стекло и керамика. — 2013. — № 7. — С. 7–10.

4. Дзюзер, В. Я. Энергоэффективная структура кладки высокотемпературного регенератора стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 3–6. ■

Получено 03.02.14

© В. Я. Дзюзер,
2014 г.

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

УДК 666.76-492.2.017:620.186

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц

Рассмотрены характеристики порошкового компакта, от которых зависит кинетика его спекания, процессы формирования зерна и механические свойства конструкционной оксидной керамики. Сформулирован критерий неоднородности структуры порошкового компакта. Проанализированы причины формирования неоднородной структуры порового пространства. Приведены экспериментальные данные о влиянии неоднородности структуры порошкового компакта на кинетику уплотнения и рост зерна в нем при спекании.

Ключевые слова: порошковый компакт, неоднородность, структура, конструкционная оксидная керамика, спекание, кинетика уплотнения, рост зерна.

Для керамики конструкционного назначения особо важны механические свойства. Применение порошков с частицами субмикронного размера позволяет интенсифицировать процесс спекания, способствует получению материала с мелкозернистой структурой и высокими физико-механическими свойствами. Однако вопреки предсказаниям теории компакты из субмикронных порошков после спекания часто не достигают приемлемой плотности, содержат крупные остаточные поры и другие дефекты, которые ухудшают свойства материала. Более детальное изучение ультрадисперсных порошков показало, что такую порошковую систему не следует рассматривать как простую совокупность индивидуальных частиц. Мельчайшие индивидуальные частицы чаще всего собраны в хорошо сформированные, иногда прочно спекшиеся группы частиц, которые получили название агломератов. Агломерированность ультрадисперсных порошков порождает крайнюю неоднородность порового пространства в отформованных из них порошковых компактах. В наследство от неоднородной поровой структуры компакта спеченному материалу достается и крупнозернистая структура, не способствующая проявлению высоких механических свойств. В силу перечисленных причин изучение закономерностей влияния характеристик порового пространства порошкового компакта на процесс спекания и форми-

рование структуры в спекаемом материале является актуальной задачей, решение которой будет способствовать повышению эффективности технологии конструкционной керамики.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА

В аспекте проблемы, рассматриваемой в настоящей публикации, удобно определить порошковый компакт как совокупность контактирующих порошковых частиц и пространства между ними. К этому пустому пространству применимы часто используемые термины: межчастичные пустоты, пористость и поровое пространство. Последний термин наиболее часто используется. Характеристики контактирующих частиц и их взаимное расположение во многом определяют геометрию порового пространства. Эта геометрия, как показано в дальнейшем, существенно влияет на протекание процесса уплотнения компакта при его спекании, структуру спеченного материала и, следовательно, на его механические свойства.

Геометрические характеристики порового пространства немногочисленны, и в то же время их совокупность существенным образом, зачастую определяющим, влияет на ход физических процессов, протекающих в нем. В производственной практике качество компакта часто оценивают одним параметром — его плотностью. Однако одной этой характеристики не всегда достаточно. Для более точной оценки геометрии порового пространства используют распределение пор по размерам. Эта характеристика содержит информацию о распределении размеров дискретных пустот



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

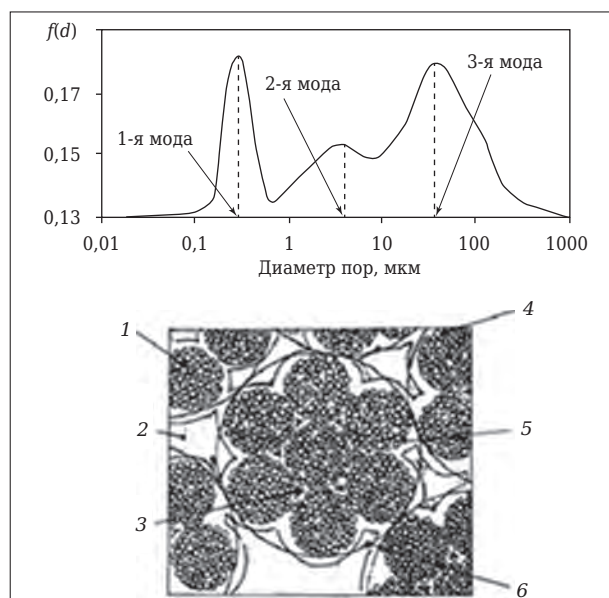


Рис. 1. Тримодальное распределение пор по размерам и соответствующая структура порошкового компакта: 1 — внутриагломератная пора; 2 — межагломератная пора 2-го порядка; 3 — межагломератная пора 1-го порядка; 4 — индивидуальная частица; 5 — агломерат 1-го порядка; 6 — агломерат 2-го порядка

внутри порошкового компакта, обозначаемых понятием «пора». Число экспериментальных методов, применяемых для получения распределений пор по размерам, невелико. В основном для этого используют адсорбционную и ртутную порометрию [1].

Визуальное рассмотрение распределения пор по размерам бывает полезно при сравнительном анализе качества формования различных порошковых компактов. Но более точную информацию дают его количественные характеристики. В первую очередь к ним относятся средний размер пор d_{cp} и величина, которая характеризует разброс пор по размерам, — стандартное отклонение σ (или связанная с ним нормированная величина коэффициента вариации $v = \sigma/d_{cp}$). Однако и этих характеристик недостаточно для исчерпывающего представления о структуре порового пространства порошкового компакта. Свойства порового пространства также характеризует форма этого распределения.

Многие распределения, особенно для компактов из порошков с крупными частицами, имеют форму с одним максимумом в районе среднего размера пор. Их называют мономодальными. Распределения пор по размерам для компактов из ультрадисперсных агломерированных порошков чаще всего имеют более одного максимума на дифференциальных кривых. Такие распределения называют много-

модальными. В порошковых компактах, обладающих многомодальным распределением пор, каждый пик (мода) отвечает своему элементу структуры. Например, в распределении, показанном на рис. 1, пик в области малых размеров соответствует самым мелким внутриагломератным порам. Пик с большим значением моды относится к более крупным порам между первичными агломератами, сложенными из индивидуальных частиц. Логично такие поры обозначить термином «межагломератные поры первого порядка». Пory, сложенными из агломератов первого порядка, соответственно имеют свое место в иерархии под названием межагломератных пор второго порядка и т. д. Многомодальные распределения служат удобным инструментом для оценки содержания в порошковом компакте различного вида пор.

Вернемся к характеристикам распределений пор по размеру, значимым для оценки неоднородности порового пространства порошкового компакта и являющимся критерием его качества. Для мономодальных распределений таким критерием является ширина распределения, характеризующая разброс пор по размерам. Однако использование этого критерия для оценки неоднородности порового пространства компактов с многомодальными распределениями проблематично. В ряде случаев ширина распределения может иметь значение одного порядка как для мономодального распределения, так и для сравниваемого многомодального. В этом случае большую информацию несет соотношение объемов внутриагломератных и межагломератных пор — соотношение площадей соответствующих пиков. Далее мы часто используем эту характеристику.

ПРИЧИНЫ НЕОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ В ПОРОШКОВОМ КОМПАКТЕ

Эти причины разнообразны, однако их можно классифицировать по двум аспектам. Первый — причины, связанные с процессами формования порошковой заготовки, — технологические. И второй — это причины, обусловленные свойствами порошкового сырья, размером и морфологией частиц, гранулометрическим составом, содержанием в порошках многочастичных образований агломератов и свойствами этих образований. В технологии конструкционной керамики применяется много разнообразных способов формования порошковых компактов и их вариантов. Разработка и оптимизация технологических параметров для этих методов имеет своей целью получение как можно более плотной и однородной структуры пор в полу-

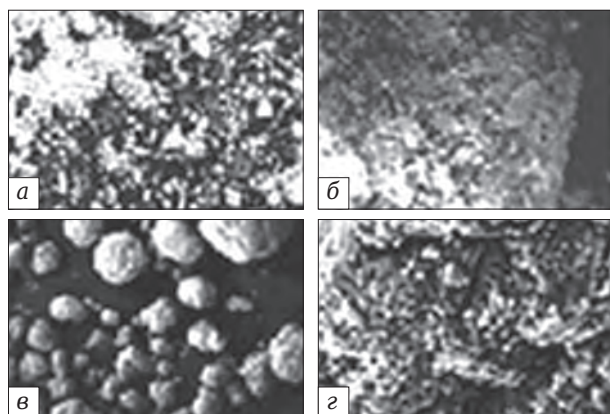


Рис. 2. Агломераты в субмикронных порошках ZrO_2 (а, б) и в субмикронных порошках Al_2O_3 (в, з) [2]: а — $\times 50$; б — $\times 5000$; в — $\times 100$; з — $\times 1000$

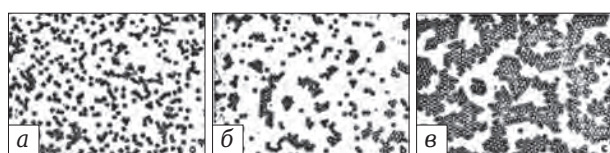


Рис. 3. Кластеризация полистиреновых сфер в водной среде в течение 5 (а), 10 (б) и 25 мин (в) [3]

чаемой порошковой заготовке. Мы не будем здесь останавливаться на исследованиях по технологическим методам оптимизации структуры порошкового компакта — они подробно освещены в публикациях по технологии керамики. Независимо от применяемого метода формования структура порошкового компакта всегда зависит от характеристик исходного порошкового сырья. Одна из основных характеристик, которые являются причиной неоднородности порового пространства, — степень агломерированности порошкового сырья, т. е. содержание в нем многочастичных образований — агломератов. На рис. 2 показаны снимки агломератов в субмикронных порошках [2]. Присутствие в сырье агломератов часто напрямую определяет неоднородность получаемого из них порошкового компакта. Для оценки спелости агломерированности порошкового сырья часто применяют так называемый фактор агломерации, представляющий собой отношение среднего размера агломератов к среднему размеру частиц.

Рассмотрим подробнее причины образования этих многочастичных образований. Уменьшение размера индивидуальных частиц приводит к качественным изменениям технологических свойств порошковой системы. Эти изменения обусловлены возрастанием ее общей поверхностной энергии. Мерой величины этой энергии в порошковой системе является удельная поверхность порошков. Высокий уро-

вень энергонасыщенности ультрадисперсных порошковых систем порождает в них физические процессы, которые не наблюдаются или слабо выражены в грубодисперсных средах. Одним из таких процессов является процесс самопроизвольного образования многочастичных кластеров из индивидуальных частиц — агломератов. Образование агломератов происходит под действием сил межмолекулярного взаимодействия (другое название ван-дер-ваальсовы силы). Ван-дер-ваальсовы силы имеют поверхностную природу и действуют между достаточно близко расположенными частицами. Радиус действия этих сил примерно 10 нм. Если в крупнозернистых порошках число контактов на единицу массы мало и для разрыва контакта бывает достаточно силы, обусловленной массой частицы (гравитационные силы), то в субмикронных порошках с высокой удельной поверхностью число контактов на единицу массы резко возрастает и массы частицы оказываются недостаточно для разделения контактирующих частиц. Идет так называемый процесс кластеризации частиц. На рис. 3 показана временная последовательность этого процесса [3], зафиксированная в водной суспензии монодисперсных полистиреновых сфер с помощью электронной микроскопии.

Кластеризация — процесс, происходящий не только в жидких суспензиях, но и в вакууме и в газовой атмосфере, например на воздухе. Активно протекающая кластеризация в суспензии неизбежно приводит к потере ее устойчивости. Различают агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсных систем. Под агрегативной устойчивостью понимают способность дисперсных частиц в дисперсионной среде сопротивляться образованию многочастичных скоплений (кластеризации). Седиментационная устойчивость — это способность дисперсной фазы сопротивляться оседанию на дно сосуда под действием силы тяжести (седиментация). Эти два понятия тесно связаны. Образование многочастичных кластеров-агломератов (потеря агрегативной устойчивости) влечет за собой разделение дисперсоида на дисперсионную среду и дисперсную фазу, скапливающуюся в осадке (потеря седиментационной устойчивости). Структура осадка, который после последующего высушивания и других подготовительных операций превращается в порошковое сырье для производства керамики, находится в полной зависимости от степени агрегативной и седиментационной устойчивости жидкой суспензии. Плотные осадки получают из агрегативно устойчивых систем, тогда как осадки из

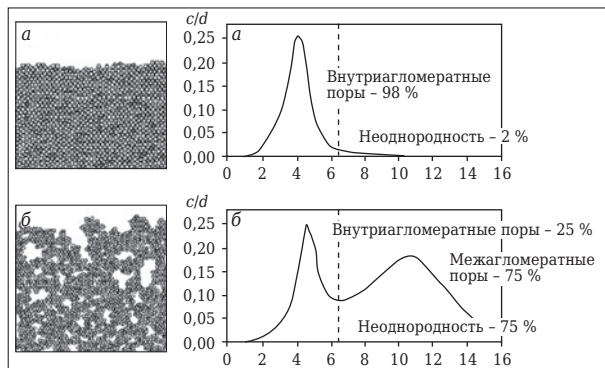


Рис. 4. Структура осадков и распределения в них пор по размерам: *а* — осадок из агрегативно устойчивой дисперсии; *б* — то же из агрегативно неустойчивой

агрегативно неустойчивых флокулированных систем имеют рыхлую неплотную упаковку частиц с большим количеством пустот. Такая структура осадка обусловлена содержанием в нем крупных межагломератных пор. Различия в структуре осадка из индивидуальных частиц и агломератов продемонстрированы на рис. 4.

После кластеризации частицы удерживаются между собой в основном силами межмолекулярного притяжения. Прочность связей между частицами в таких агломератах невысока. Для обозначения таких непрочных агломератных образований употребляют термин «мягкие» агломераты. Мягкие агломераты легко разделяются на индивидуальные частицы при повторном диспергировании порошков в жидкой среде или разрушаются при приложении механического усилия. Однако часто кластеризованные порошки подвергаются термообработке. Примером может служить термообработка высокодисперсных порошков аморфных гидроксидов различных соединений для перевода их в кристаллическое состояние. Температура фазовых превращений, для проведения которых аморфные осадки подвергают термообработке, как правило, достаточна для протекания начальной стадии спекания. При термообработке контакты между частицами в агломератах упрочняются за счет «припекания» частиц друг к другу. Таким образом, агломератная структура закрепляется. После термообработки агломераты приобретают прочность. Частично спеканные агломераты называют «твердыми». При механическом компактировании эти агломераты могут быть разрушены только при очень высоких давлениях. Применение помола для механического разрушения их на индивидуальные частицы часто бывает малоэффективным.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРУ СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

Исследования поровой структуры порошковых компактов насчитывают почти полувековую историю. Она связана с развитием и внедрением в производственную практику ультрадисперсных порошков с наноразмерными частицами. Особенно большую роль сыграло появление частично стабилизированной редкоземельными элементами керамики на базе диоксида циркония [4]. Такая керамика, обладая мелкозернистой структурой (средний размер зерна 0,25–0,8 мкм), показывает высокий предел прочности при изгибе (до 1500 МПа) и, что особенно привлекательно для конструктивных приложений, высокую трещиностойкость ($K_{Ic} = 7 \div 25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Для получения таких характеристик используют порошки со средним размером частиц в наноразмерной области (30–50 нм).

Авторы статьи [4] работали с порошками частично стабилизированного ZrO_2 со средним размером частиц 12,5 нм. Эти порошки содержали довольно крупные агломераты. Их средний размер составлял 2,9 мкм (2900 нм). Фактор агломерации $2900 / 12,5 = 232$. Авторы попробовали экспериментально оценить влияние агломератов в исходных компактах на плотность спекленного материала. Отделение агломератов от индивидуальных частиц проводили центрифугированием водной суспензии. Компакты из индивидуальных частиц готовили осаждением на центрифуге из суспензии, содержащей отделенные индивидуальные частицы. Спеканию подвергали и осадок из агломератов (после отделения индивидуаль-

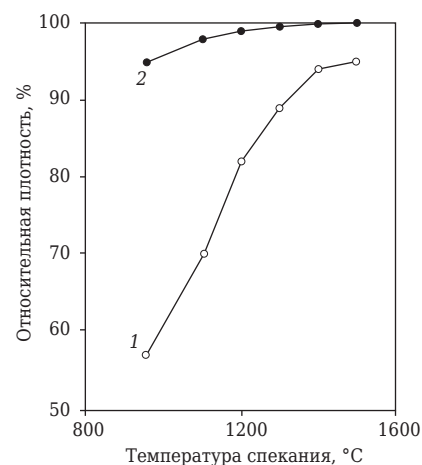


Рис. 5. Относительная плотность спекленных образцов порошков ZrO_2 (Y_2O_3) в функции температуры спекания: 1 — компакты из агломерированных порошков; 2 — то же из индивидуальных частиц [4]

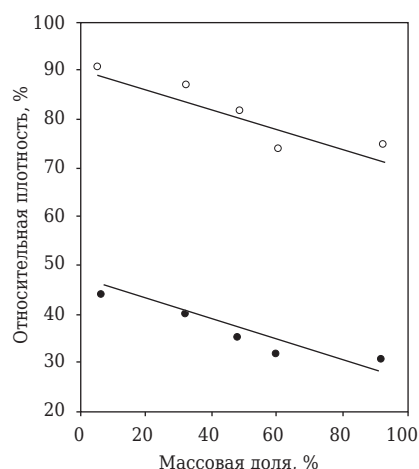


Рис. 6. Плотность исходных компактов из порошков α -Al₂O₃ (●) и соответствующая плотность спеченных образцов в функции содержания агломератов (○) [5]

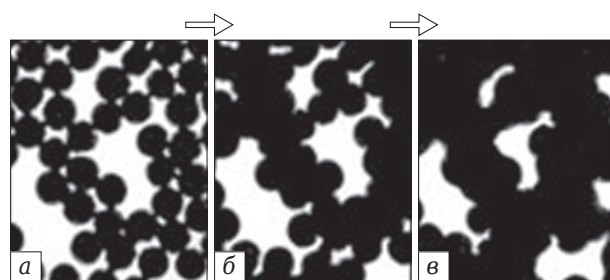


Рис. 7. Трансформация монослоя сферических стеклянных сфер в процессе спекания [6]: а — 1 мин; б — 2 мин; в — 5 мин

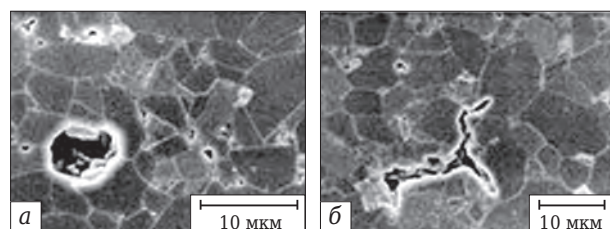


Рис. 8. Остаточные поры в материале, спеченном из агломерированных порошков Al₂O₃: а — сферическая высококоординированная пора; б — трещинообразная каверна [7]

ных частиц). Плотность спеченных образцов из индивидуальных и агломерированных частиц в функции температуры спекания показана на рис. 5. Компакты из индивидуальных частиц достигали 99 %-ной плотности уже при 1200 °С, а компакты из порошков, содержащих агломераты, не достигали полной плотности даже после спекания при 1500 °С.

Примерно в то же время были опубликованы подобные результаты [5] для порошков Al₂O₃. Авторы работали с двумя видами порошков из α -Al₂O₃. Одни порошки были незначительно агломерированы и содержали только

6 % частиц в агломератах, в других порошках в агломератах находилась подавляющая часть частиц — 92 %. Два вида порошков смешивали в различных соотношениях и изучали влияние содержания агломератов в порошках на плотность отформованных компактов и спеченного при 1550 °С из них материала (рис. 6). Увеличение содержания агломератов в порошковой смеси влечет за собой закономерное уменьшение плотности компактов как отпрессованных, так и спеченных.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

В работе [6] представлены результаты прямого наблюдения процессов, происходящих при спекании неоднородно упакованных компактов на микроуровне. Для этого спекание проводили в модельных монослоях сферических микрочастиц субмикронного размера. Такие модельные эксперименты позволяют визуально наблюдать изменение конфигурации частиц внутри порошкового компакта (рис. 7). При спекании монослоя первоначально наблюдается удаление низкокоординированных мелких пор в плотноупакованных внутренних областях скопления частиц — в агломератах. При этом объем меж-агломератных высококоординированных пор мало меняется. Стягивание крупных пор начинается, только когда низкокоординированные поры в плотноупакованных областях исчезают полностью. Если процесс закрытия низкокоординированных пор протекает с высокой интенсивностью, то для полного закрытия крупных пустот требуется в разы больший промежуток времени.

В работе [7] изучали морфологию остаточных пор в материале, спеченном из агломерированных порошков. Эти поры были классифицированы по двум морфологическим признакам: поры, близкие к правильной сферической форме (рис. 8, а), и трещинообразные каверны (рис. 8, б). Поры сферической формы остаются на месте высококоординированных межагломератных пор большого размера. Трещинообразные каверны образуются вследствие протекания процесса «local differential sintering» по зарубежной терминологии [8, 10] или эффекта «зонального обособления» по отечественной [9]. Снимки, показанные на рис. 9, иллюстрируют этот эффект при спекании монослоев монодисперсных частиц. С началом спекания (см. рис. 9, а) на противоположных берегах границы происходит усаживание локальных упорядоченных областей и в отсутствие хорошего контакта

между частицами таких соседних «разориентированных» областей пустое пространство между ними увеличивается с образованием явного дефекта — трещинообразной каверны (см. рис. 9, б).

В статье [11] данные о влиянии неоднородности порового пространства на его трансформацию при спекании получены методом ртутной порометрии на порошковых компактах из ультрадисперсных порошков ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 . Они показаны на рис. 10. Компакты из агломерированных порошков готовили изостатическим прессованием. У компакта, полученного при невысоком давлении ($P = 4$ МПа), порограмма имеет явный тримодальный характер. Это указывает на то, что в нем реализован нередкий случай упаковки с фрактальной структурой порового пространства, в котором присутствуют межагломератные поры двух порядков. Самым мелким внутриагломератным порам соответствует едва заметный левый пик с модой в области малых радиусов (5–10 нм). Самый большой пик в средней области распределения с модальным радиусом порядка 50 нм относится к межагломератным порам первого порядка. Пик с модальным радиусом около 500 нм соответствует самым крупным межагломератным порам второго порядка, сложенным из агломератов первого. Уже при незначительном увеличении давления прессования самые крупные межагломератные поры второго порядка захлопываются (см. распределение пор при $P = 8$ МПа). Это означает, что агломератные образования второго порядка непрочны и поровое пространство между ними легко заполняется продуктами их разрушения, т. е. агломератами первого порядка из индивидуальных частиц. Модальный радиус пика, соответствующего межагломератным порам первого порядка, с ростом давления остается неизменным (~50 нм). Уплотнение межагломератных пор первого порядка начинается при достаточно заметном увеличении давления прессования (до $P = 95$ МПа). Модальный радиус соответствующего пика смещается в область малых размеров (~40 нм). Дальнейшее повышение давления прессования до 400 МПа приводит к дальнейшему уменьшению модального радиуса межагломератных пор первого порядка (до ~12 нм), однако и такого давления недостаточно, чтобы окончательно закрыть эти межагломератные поры.

На рис. 11 показаны данные по трансформации порового пространства для самого плотного образца ($P = 400$ МПа) при его спекании. С повышением температуры спекания

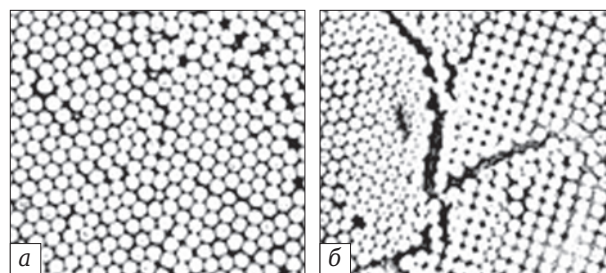


Рис. 9. Механизм образования трещинообразной каверны между соседними локальными областями в монослое частиц [10]

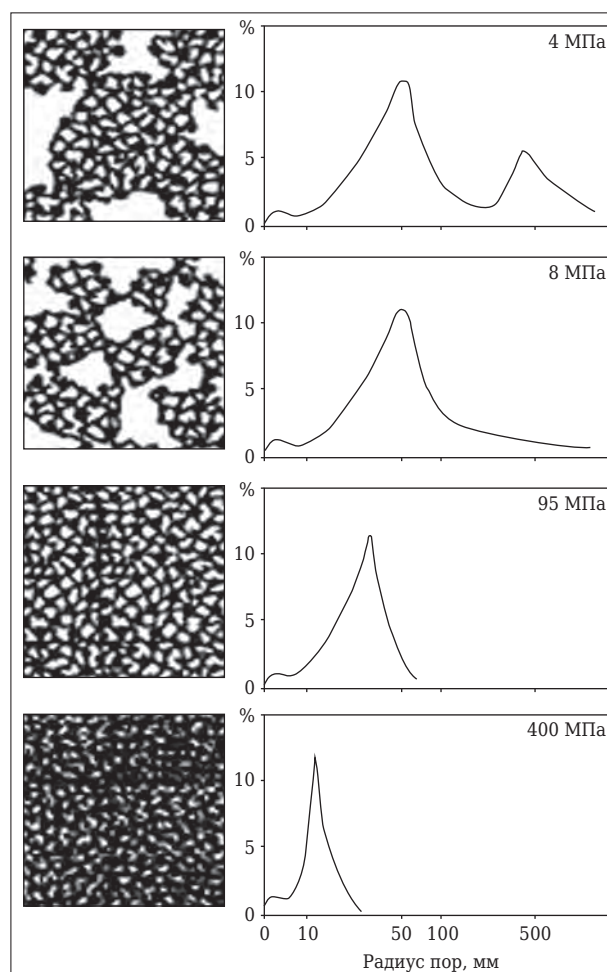


Рис. 10. Структура порошковых компактов с различной неоднородностью порового пространства; указана величина давления изостатического прессования [11]

внутриагломератная пористость (самый левый малозаметный пик) удаляется уже на начальном этапе спекания при 850 °С. В отличие от внутриагломератных пор межагломератные в обширной температурно-временной области процесса ведут себя совершенно противоположным образом. Их модальный радиус с повышением температуры спекания растет, а объем начинает снижаться только при 1125 °С. Такое поведение характерно для высококоординиро-

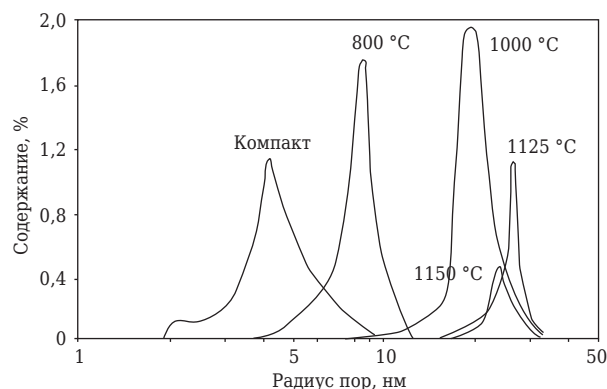


Рис. 11. Изменение поровой структуры порошкового компакта с межагломератными порами в функции температуры спекания [11]

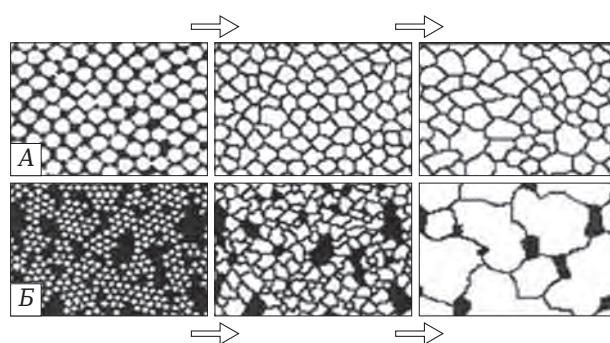


Рис. 12. Структурные изменения в порошковой заготовке при спекании: А — заготовка из индивидуальных частиц; В — заготовка из агломерированных порошков

ванных межагломератных пор и обусловлено термодинамическими причинами.

Представленная информация показывает, что характер трансформации порового пространства при спекании порошкового компакта с неоднородной структурой, обусловленной присутствием агломератов из ультрадисперсных порошков, существенно отличается от характера трансформации плотноупакованного компакта из тех же порошков без агломератов (рис. 12) [2]. На начальном этапе спекания, когда происходит удаление мелких низкокоординированных пор в объеме плотноупакованного компакта из индивидуальных частиц и во внутриагломератных областях компакта с агломератами, процесс уплотнения протекает по единому «сценарию». После закрытия

низкокоординированных пор, когда спекание в плотноупакованном компакте практически закончено, в компакте, содержащем крупные высококоординированные поры, процесс уплотнения только вступает в заключительную стадию. Это заметно отражается на скорости усаживания пор на заключительном этапе спекания. Количественные оценки снижения скорости уплотнения на заключительном этапе в неоднороднопористом компакте приведены в публикации [12].

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ И КИНЕТИКА УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ [12]

Для эксперимента использовали порошки частично стабилизированного ZrO_2 состава $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (молярные доли) со средним размером индивидуальных частиц 38,4 нм. Порошки были сильно агломерированы. Компакты получали водным шликерным литьем. Они обладали невысокой плотностью (относительная плотность $\rho_{отн} = 24,6\%$), имели крайне рыхлую неоднородную структуру порового пространства. Для повышения однородности структуры часть компактов подвергали изостатическому обжатию при давлении 414 МПа. Таким способом удалось повысить их плотность примерно вдвое — $\rho_{отн} = 48,3\%$. Количественные характеристики порового пространства компактов, полученные ртутной порометрией, приведены в табл. 1. Неоднородность структуры компакта оценивали отношением объема межагломератных пор dV к общему объему пор V . Как видно из табл. 1, изостатическое обжатие вместе с существенным увеличением плотности заметно уменьшает неоднородность порового пространства — с 65,9 до 40,1%.

Компакты с разным уровнем неоднородности порового пространства использовали для изучения кинетики спекания. Спекание компактов проводили в высокотемпературном dilatометре. Результаты показаны на рис. 13 в виде температурных зависимостей относительного объема пор Z . Относительный объем пор Z представляет собой отношение объема пор в компакте в текущий момент спекания к исходному объему. Из представленных данных вид-

Таблица 1. Характеристики поровой структуры компактов, отлитых из исходных порошков и подвергнутых изостатическому обжатию

Давление, МПа	Относительная плотность, %	Средний диаметр пор, нм	Объем, $см^3/см^3$		$dV/V, \%$
			пор общий	межагломератных пор	
0	24,6	1055	0,757	0,499	65,9
414	48,3	583	0,523	0,210	40,1

но, что кинетика спекания компакта из агломерированных порошков и обжатых давлением существенно различается. В обоих случаях спекание начинается при температуре выше 600 °С и вплоть до 1100 °С уплотнение протекает с одинаковой скоростью. Затем скорость уплотнения агломерированного компакта начинает интенсивно падать. Замедление уплотнения агломерированного компакта выше 1100 °С связано с исчезновением внутриагломератной пористости, спекание которой определяет кинетику процесса на первом этапе.

Для определения кинетических параметров спекания дилатометрические кривые (см. рис. 13) линейризовали в форме

$$\ln(-\ln Z) = \ln\left(-\frac{K_0}{a}\right) - \frac{Q}{RT}, \quad (1)$$

где K_0 и Q — кинетические параметры: K_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — кажущаяся энергия активации; a — скорость подъема температуры; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Линейризованные дилатометрические кривые показаны на рис. 14. У отлитого неоднороднопористого компакта имеются два температурных интервала, в которых скорость уплотнения различна: 600–1200 и 1200–1600 °С (см. рис. 14, а). В отличие от отлитого компакта скорость спекания отпрессованного компакта во всем температурном интервале спекания остается постоянной (см. рис. 14, б). Кинетические параметры процесса спекания приведены в табл. 2. У обоих компактов на начальном этапе спекания (600–1200 °С) кинетические параметры достаточно близки, что позволяет говорить об идентичности физического механизма спекания, действующего в этом температурном интервале. Выше 1200 °С скорость уплотнения для компакта из агломерированных порошков резко падает. При этом более чем в 2 раза понижается кажущаяся энергия активации. Величина предэкспоненциального множителя уменьшается в 660 раз. Эта величина является структурно-чувствительной характеристикой процесса спекания

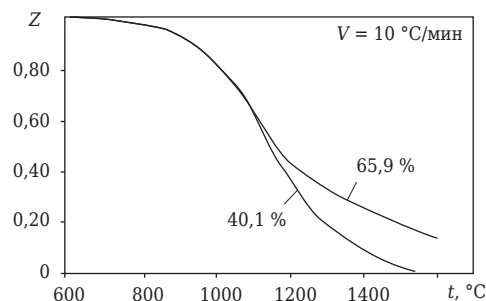


Рис. 13. Дилатометрические кривые спекания формовок с различной неоднородностью порового пространства (указана на кривых)

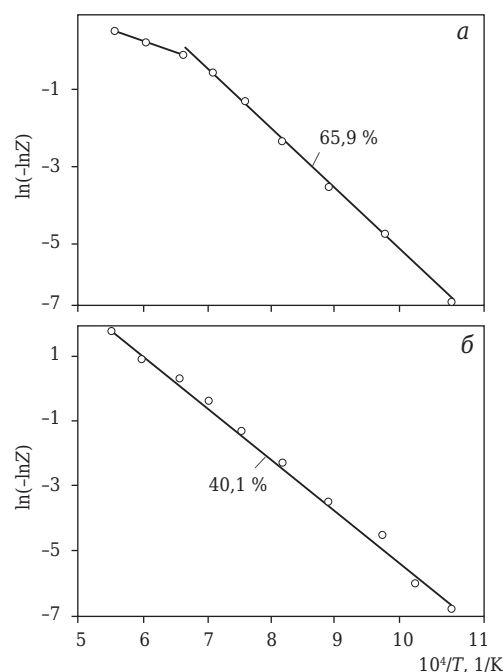


Рис. 14. Линейризованные дилатометрические кривые спекания: а — отлитый компакт; б — отпрессованный компакт; неоднородность порового пространства указана на кривых

[13]. Ее снижение — следствие уменьшения плотности стоков для дефектов решетки при уменьшении площади межзеренных границ из-за собирательной рекристаллизации во внутриагломератных областях.

Используя кинетические параметры табл. 2, можно количественно оценить паде-

Таблица 2. Кинетические параметры процесса спекания

Неоднородность порового пространства, %	Температурный интервал, °С	Кажущаяся энергия активации Q , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель K_0 , мин ⁻¹
<i>Отлитый компакт</i>			
65,9	600–1200	126,8	–264907
65,9	1200–1600	47,7	–416
<i>Отпрессованный компакт</i>			
40,1	600–1600	129,5	–320614

ние скорости уплотнения на заключительном (1200–1600 °С) участке спекания неоднороднопористого компакта. Выполненная оценка показала, что на заключительном этапе скорость уплотнения падает примерно на 3 порядка. Последнее показывает, что достижение полной плотности в неоднороднопористом компакте, содержащем крупные высококоординированные поры, в приемлемый для практической технологии промежуток времени весьма проблематично. На практике выход из такого положения ищут в повышении температуры спекания (снижении энергии активации), что неизбежно приводит к интенсивному росту зерна и, соответственно, к падению уровня механических характеристик материала.

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ НА РОСТ ЗЕРНА

Размер зерна в керамических материалах конструкционного назначения существенно влияет на их прочностные характеристики. Согласно классической теории рекристаллизации [14] процесс роста зерен в порошковом компакте стартует после достижения плотности, близкой к полной. Это означает, что размер зерна можно минимизировать, прекращая обжиг в момент достижения полной плотности. К сожалению, эта методика не дает сколько-нибудь приемлемого результата в технологии керамики из ультрадисперсных порошков. Причина проста — интенсивный рост зерен в компактах из агломерированных порошков начинается задолго до начала заключительной стадии спекания, когда плотность в локальных плотноупакованных областях (агломератах) приближается к полной. На этот эффект обратили внимание С. Greskovich и К. W. Lay [15], изучая спекание неплотных компактов из Al_2O_3 .

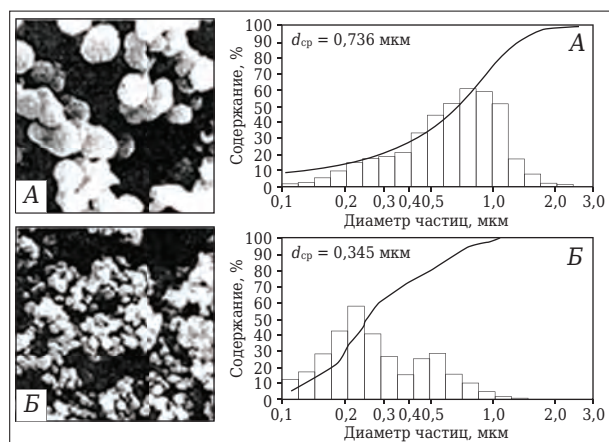


Рис. 15. Микрофотографии порошков TiO_2 и соответствующие распределения частиц по размерам [16]

Для получения более полной информации по этому вопросу провели эксперимент на двух видах порошков TiO_2 [16]. Порошки сильно различались по дисперсности (рис. 15). Крупные порошки (далее порошки А) имели размер индивидуальных частиц 0,768 мкм, мелкие (порошки В) — 0,198 мкм. В отличие от крупных порошков А мелкие порошки В были сильно агломерированы, о чем свидетельствует бимодальный характер их распределения по размерам. В этом распределении максимум первого пика соответствует среднему размеру индивидуальных частиц 0,20 мкм, максимум второго пика — среднему размеру агломератов около 0,50 мкм. Из порошков А и В одноосным прессованием формовали компакты. Компакты из крупных (неагломерированных) порошков имели более высокую относительную плотность (49 %) в сравнении с компактами из мелких агломерированных порошков (42 %). Представление о структуре порового пространства в отпрессованных компактах дают распределения пор по размерам, полученные ртутной порометрией (рис. 16). Неоднородность порошкового компакта характеризует относительное содержание крупных межагломератных пор. Если в компакте из крупных частиц (порошки А) содержание крупных межагломератных пор составляло 83,8 %, то в компактах из агломерированных мелких порошков В их доля была значительно выше — 97,8 %.

Для компактов из порошков А и В была выполнена серия часовых обжигов при 650, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С. Средний размер зерен определяли с использованием

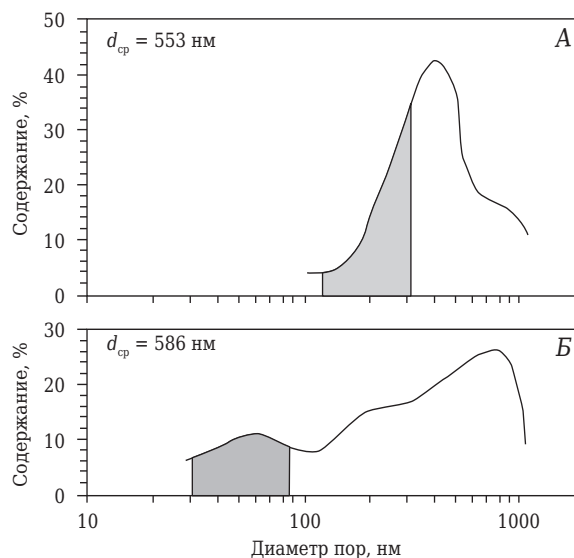


Рис. 16. Распределение пор по размерам в компактах из порошков TiO_2 А и В; заштрихованная область относится к внутриагломератным порам [16]

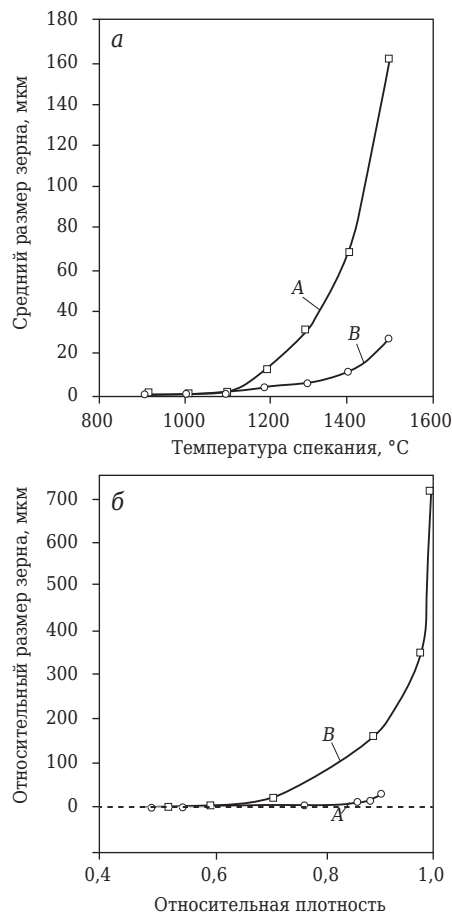


Рис. 17. Изменение размера зерна в порошковых компактах A и B в функции температуры спекания (a); относительный размер зерна в функции относительной плотности спеченного компакта (б)

ем увеличенных микрофотографий структуры. На рис. 17, а показана зависимость среднего размера зерна в функции температуры спекания. В компактах из обоих порошков интенсивный рост зерна начинается при 1100 °C. Во всем температурном диапазоне спекания средний размер зерна в материале из мелкодисперсных порошков B значительно превосходит эту величину для материала, спеченного из крупнозернистых порошков. На рис. 17, б эти данные представлены как зависимость относительного размера зерна (по отношению к среднему размеру индивидуальных частиц) в функции относительной плотности спеченного компакта. Из него видно еще одно существенное различие роста зерна в компактах с разной неоднородностью упаковки частиц. Если рост зерен в компактах с более однородной упаковкой (порошки A) начинается при достижении относительной плотности порядка 90 % (обычная кинетика роста зерен при спекании [14]), то в компактах из агломерированных порошков B он стартует уже на ранней стадии спекания

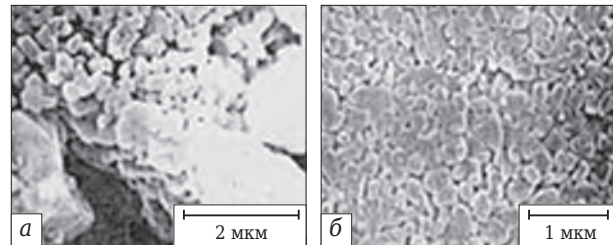


Рис. 18. Порошки Al_2O_3 : а — в состоянии поставки; б — после отделения агломератов [13]

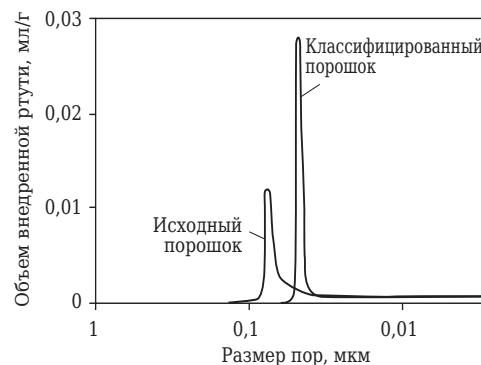


Рис. 19. Распределение пор по размерам для компактов из порошков Al_2O_3 в состоянии поставки и с отделенными агломератами [13]

(при относительной плотности ~60 %) и продолжается до полного уплотнения материала.

Неоднородность порового пространства компакта способствует не только росту зерна, но и формированию структуры с большим разбросом зерна по размерам. Своеобразное наследование — структура спеченного материала наследует структуру компакта. Это явственно продемонстрировано в работе [17]. Работа была выполнена на порошках Al_2O_3 коммерческой поставки. На рис. 18, а видно присутствие в порошке агломератов. Одну партию этого порошка использовали в состоянии поставки, другую — очистили от агломератов с применением центрифугирования (рис. 18, б).

Компакты получали фильтрацией под вакуумом (вакуумное шликерное литье). На рис. 19 показано распределение пор по размерам в компактах из исходных порошков и из порошков с отделенными агломератами. Распределение пор у компактов из очищенных от агломератов порошков имеет узкую ширину, а мода сдвинута в сторону меньших по размеру пор. Если ассоциировать ширину мономодального распределения пор в порошковом компакте со степенью однородности упаковки частиц в нем, то из представленных распределений следует вывод о неблагоприятном влиянии присутствия агломератов в порошках на эту величину. Неоднородность поровой структуры

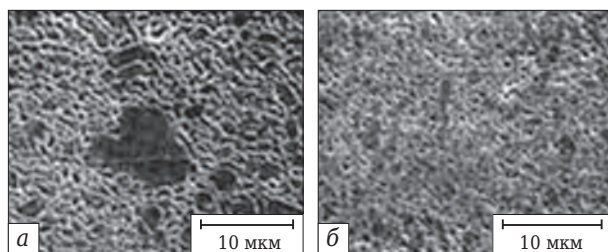


Рис. 20. Структура спеченного материала из порошков Al_2O_3 : а — исходные порошки; б — порошки с отделенными агломератами [13]

компакта из неклассифицированных порошков оказывает заметное негативное влияние и на структуру спеченного материала. Структура образца, полученного из исходных агломерированных порошков, крайне неоднородна (рис. 20, а). В материале присутствуют зерна, размер которых на порядок превосходит средний размер зерна. Однородная и мелкозернистая структура реализована в материале, полученном из порошков с отделенными агломератами (рис. 20, б).

Библиографический список

1. **Lowell, S.** Powders surface area and porosity / S. Lowell, J. E. Shields // London, New York : Chapman and Hall, 1984.
2. **Галахов, А. В.** Агломераты в нанопорошках и технология керамики / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 20–25.
3. **Onoda, J. Y.** Direct observation of two-dimensional, dynamical clustering and ordering with colloids / J. Y. Onoda // Physical review letters. — 1985. — Vol. 5, № 2. — P. 226–229.
4. **Hannink, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 83, № 3. — P. 994–997.
5. **Rodes, W. H.** Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia / W. H. Rodes // J. Amer. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, № 1. — P. 19–22.
6. **Dynys, F. W.** Influence of aggregates on sintering / F. W. Dynys, J. W. Halloran // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 67, № 9. — P. 461–487.
7. **Exner, H. E.** Sintering and rearrangement during sintering of glass spheres / H. E. Exner, G. Petzow // Sintering and catalysis. — New York : Plenum press, 1976. — P. 279–293.
8. **Shinohara, N.** Morphological changes in process-related large pores of granular compacted and sintered alumina / N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 87, № 7. — P. 1633–1640.
9. **Бальшин, М. Ю.** Порошковое металловедение / М. Ю. Бальшин. — М. : Металлургиздат, 1948.

Информация, приведенная в части 1 обзора, свидетельствует о негативной роли присутствия многочастичных образований (агломератов) в исходном порошковом сырье. Их присутствие негативно отражается на однородности структуры отформованного из таких порошков компакта, приводит к замедлению кинетики спекания на заключительной его стадии и формированию неоднородной крупнозернистой структуры в спеченном материале. Казалось бы, имеется один путь устранения негативных эффектов, обусловленных присутствием агломератов, — подготовка порошкового сырья с целью его деагломерации. Однако в части 2 данного обзора будет показано, что это утверждение поспешно и не совсем верно. Имеется много методов оптимизации структуры порошкового компакта, в которых соответствующая организация агломератной структуры приводит к положительному результату.

(Продолжение следует)

10. **Liniger, E.** Packing and sintering of two-dimensional structures made from bimodal particle size distributions / E. Liniger, R. Raj // J. Amer. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70, № 11. — P. 843–849.
11. **Wan de Graaf, M. A. C. G.** Microstructure and sintering kinetics of highly reactive $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramics / M. A. C. G. wan de Graaf, J. H. H. Ter Maat, J. J. Burggraaf // Journal of Materials Science. — 1985. — Vol. 20. — P. 1407–1418.
12. **Галахов, А. В.** Распределение пор по размерам и формальный анализ кинетики спекания / А. В. Галахов, В. Я. Шевченко, Н. М. Жаворонков // Доклады АН СССР. — 1991. — Том 316, № 6. — С. 1444–1446.
13. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания / Я. Е. Гегузин. — М. : Наука, 1984.
14. **Горелик, С. С.** Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. Кануткина. — М. : МИСИС, 2005.
15. **Greskovich, C.** Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts / C. Greskovich, K. W. Lay // J. Amer. Ceram. Soc. — 1972. — Vol. 55, № 3. — P. 142–146.
16. **Галахов, А. В.** Рост зерна при спекании компактов из субмикронных порошков / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло, М. И. Яновская [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 18–22.
17. **Roosen, A.** Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders / A. Roosen, H. K. Bowen // J. Amer. Ceram. Soc. — 1988. — Vol. 71, № 11. — P. 970–977. ■

Получено 14.03.14
© А. В. Галахов, 2014 г.

В. А. Кукарцев¹ (✉), А. И. Трунова¹, А. В. Кукарцев²

¹ ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

УДК 622.377: 621.785.01]:669.186.3.043.1

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КВАРЦИТА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЕЧИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Приведены результаты исследования влияния температуры на изменение энтальпии и теплоемкости кварцита, приводящее к изменениям его кристаллической решетки. Кварцит применяют в футеровке индукционных тигельных печей промышленной частоты. Выявлена закономерность изменения теплоемкости и энтальпии кварцита в процессе эксплуатации печи. Определена связь этого изменения с фазовыми превращениями в кристаллической решетке кварца и со свойствами материала, влияющими на стойкость футеровки.

Ключевые слова: кварцит, кристаллическая решетка кварцита, футеровка, индукционная печь промышленной частоты, энтальпия, теплоемкость.

Для индукционных тигельных печей промышленной частоты используют в основном кислую футеровку на основе кварцита, которая подвергается воздействию различных факторов: термических — высокая температура жидкого металла, резкие колебания температуры при нагреве и охлаждении, особенно при загрузке холодной шихты; механических — высокое давление жидкого металла, воздействие твердой шихты при загрузке в печь, эрозионное воздействие движущего расплава под влиянием электромагнитных сил, сжимающие и растягивающие усилия при повороте печи, вибрация индуктора; химических — реакции между расплавом, шлаком и материалом футеровки. Исходя из этого, изготовленная футеровка после уплотнения и спекания должна обладать следующими характеристиками:

— устойчивостью к воздействию жидкого расплава при его рабочей температуре и случайном ее превышении;

— обеспечивать выдержку рабочих температурных циклов и повторное расплавление металла после затвердевания;

— достаточной механической прочностью в холодном состоянии и при рабочей температуре плавки без значительной потери механических свойств;

— возможностью удаления футеровки без повреждения индуктора после окончания срока службы;

— высоким температурным градиентом между расплавом и индуктором, так как металл при проникновении в футеровку должен быстро закристаллизоваться (затвердеть) и не оплавить индуктор;

— сопротивляемостью эрозии и коррозии.

Кремнезем (кварцит) — именно тот материал, который (с учетом его стоимости) при определенных условиях может отвечать приведенным требованиям. Это обеспечивается его полиморфизмом: переход в более легкие модификации, сопровождающийся увеличением объема, компенсирует усадку футеровки при спекании и обеспечивает ее стабильный объем при частых теплосменах [1]. Технологические свойства кварцита определяются его химическим составом и в еще большей степени структурой и протекающими в нем фазовыми превращениями, которые сопровождаются изменениями энтальпии и теплоемкости. Характерная температура полиморфных превращений в кварците согласно ранее проведенным исследованиям: 117, 270, 573, 1025 и 1470 °С. Кроме того, при правильной эксплуатации индукционной тигельной печи промышленной частоты для выплавки чугуна необходимо знать, как будет работать футеровка при следующих температурах: 1550 °С — температура, при которой происходит выдержка футеровки по окончании процесса ее спекания; 1000–1050 °С — температура охлаждения печи при выпуске первой порции металла, без подзавал-



В. А. Кукарцев

E-mail: sarabernar777@mail.ru

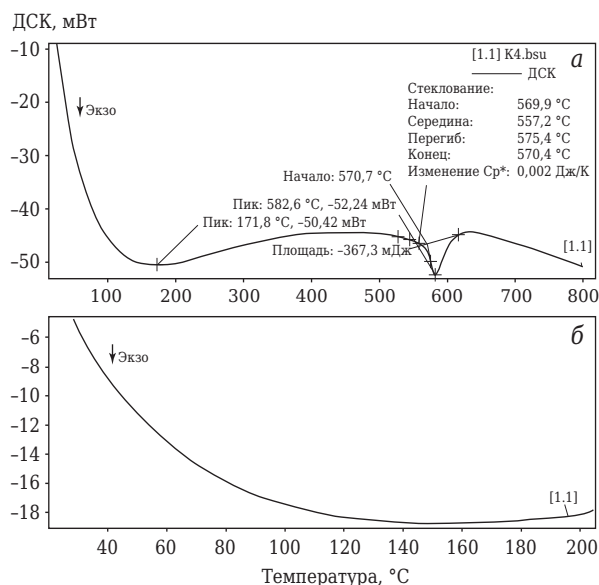


Рис. 1. Дериватограммы кварцита, прокаленного при 800 °С с выдержкой 2 ч (а) и при 200 °С с выдержкой 4 ч (б)

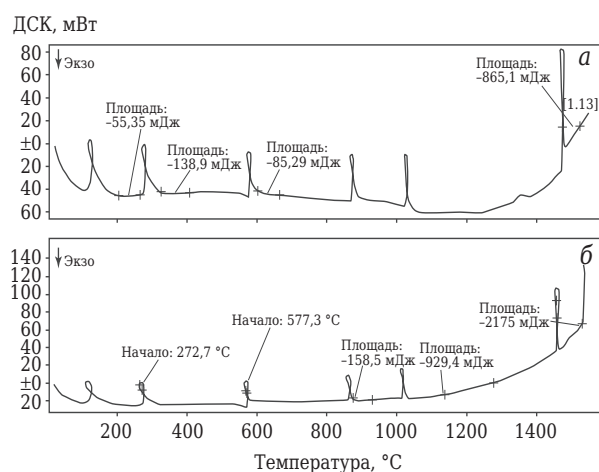


Рис. 2. Дериватограммы кварцита, прокаленного при 800 (а) и 200 °С (б) и подвергнутого спеканию в составе футеровки индукционной печи

ки; 1450–1470 °С — температура слива металла в зависимости от его марки; 800–900 °С — температура охлаждения футеровки при сливе металла и загрузке печи новой порцией шихты.

Цель экспериментов — выявление закономерностей изменения кристаллической решетки кварцита при его нагреве во время спекания и изменении температурного режима в процессе эксплуатации печи. В качестве исследуемого материала применяли кварцит марки ПКМИ-2 производства ОАО «Динур» по ТУ 1511-022-00190495–2003. Синхронный термический анализ проводили на приборе «NETZSCH STA 449C Jupiter» при скорости нагрева 10 К/мин. Скорость сбора точек — 100 точек/мин.

Использовали два корундовых тигля, в один был помещен исследуемый образец, другой тигель служил эталоном. Материал тигля определялся максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Для высокой точности измерений обеспечивали максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля и как можно более равномерное распределение исследуемого материала по тиглю [2]. Вначале были проведены два исследования, представляющие следующие режимы сушки (прокаливания) сырого кварцита: 1 — нагрев до 800 °С и выдержка в течение 2 ч; 2 — нагрев до 200 °С и выдержка в течение 4 ч. Результаты показаны на рис. 1.

В кварците, прокаленном по режиму 1, при 570 °С произошло интенсивное фазовое превращение с выделением тепла. На дериватограмме оно характеризуется площадью пика, или площадью термического эффекта образования новой фазы (энтальпией), численно равной –367,3 мДж. Фазовое превращение сопровождалось возникновением более разреженного агрегатного состояния (увеличением объема и снижением плотности за счет расширения кристаллической решетки). В кварците, прокаленном по режиму 2, таких изменений не зафиксировано.

После сушки и охлаждения кварцита готовили футеровочную массу в соответствии с общепринятой технологией, производили ее набивку и спекание по специальному графику. Максимальная температура спекания 1500–1550 °С. Изменения, происходящие в кварците (в процессе спекания футеровки), показаны на рис. 2. При нагреве до 1550 °С происходили фазовые превращения с выделением тепла, причем у кварцита, прокаленного при 800 °С, они примерно в 2 раза выше (по абсолютной величине).

Следующий этап — исследования кварцита при температурах, соответствующих температурам службы футеровки в процессе плавки (1470–1250–870 °С), непосредственно после спекания (исследовали 4 цикла плавки). Эти режимы сохраняются до полного технологического износа футеровки, т. е. до момента ее удаления. При правильной эксплуатации футеровка может выдержать 350–380 плавов в зависимости от вместимости печи [3]. Поэтому дальнейшему исследованию при указанных температурных режимах были подвергнуты обе разновидности кварцита (рис. 3). На основании полученных данных построены графики изменения энтальпии и теплоемкости кварцита (рис. 4), из которых можно сделать следующие выводы:

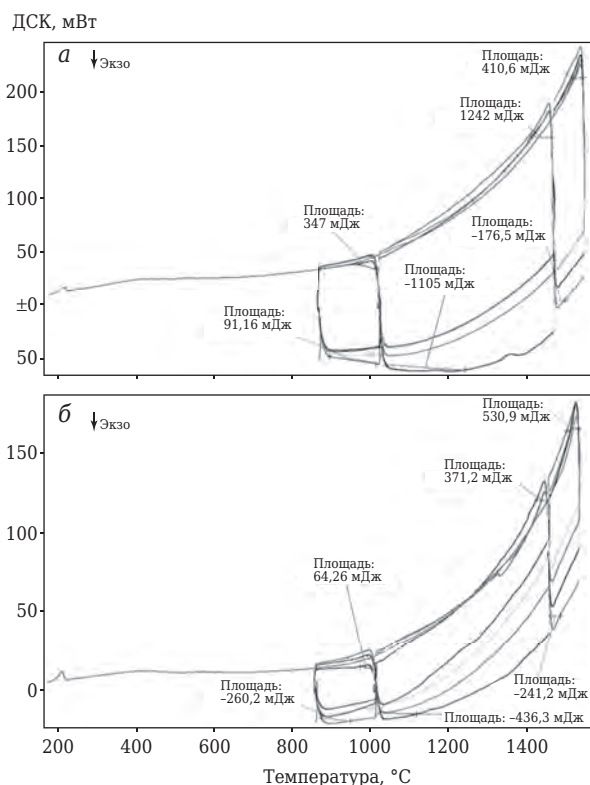


Рис. 3. Дериватограммы кварцита, прокаленного при 800 (а) и 200 °С (б) и подвергнутого после спекания рабочим режимам выплавки сплава

— из анализа графика изменения энтальпии кварцита, прокаленного при 200 °С, построенного по значениям площадей пиков, пропорциональных величине теплового эффекта или энтальпии, можно сделать вывод, что процесс поглощения теплоты практически в 2 раза превышает процесс ее передачи. По этой причине уменьшение объема превышает его увеличение и образуются фазы с большей плотностью;

— график изменения теплоемкости показывает, что λ-образные скачки, связанные с фазовыми превращениями, достаточно велики. Это означает, что образующаяся фаза имеет более плотную атомную упаковку;

— у кварцита, прокаленного при 800 °С, процесс передачи теплоты на 130 % превышает про-

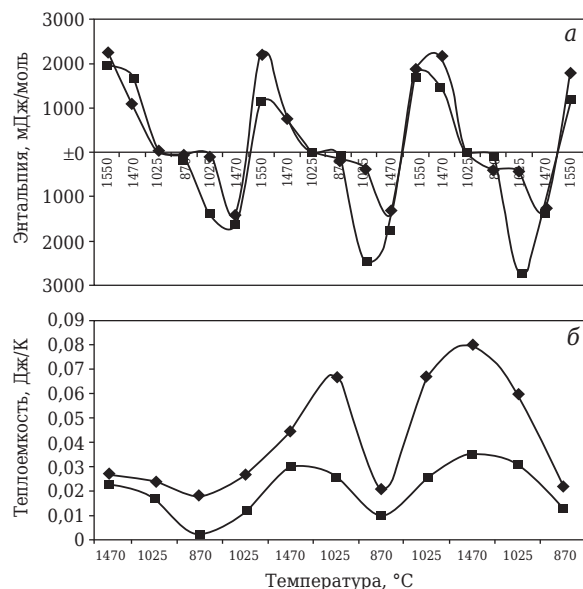


Рис. 4. Зависимости энтальпии (а) и теплоемкости (б) от температуры: ■ — кварцит, прокаленный при 800 °С; ♦ — кварцит, прокаленный при 200 °С

цесс ее поглощения. Суммарная теплота на фазовые превращения на 17,7 % больше, а λ-образные скачки на графике теплоемкости на 20 % ниже, чем у кварцита, прокаленного при 200 °С;

— все изменения происходят в слое футеровки, который подвергается спеканию (спеченный слой). Слой должен обладать высокой плотностью и как можно меньше отдавать теплоты в неспеченный или буферный слой. Этот слой должен компенсировать объемные изменения в футеровке, препятствуя появлению глубоких трещин, в которые может проникнуть жидкий металл. Исходя из этого, кварцит, прокаленный при 200 °С, лучше сопротивляется истиранию футеровки жидким металлом, меньше передает тепла в полуспеченный слой и замедляет износ футеровки;

— с экономической точки зрения применение кварцита, прокаленного при 200 °С, дает существенную экономию, так как обеспечивает снижение расхода электроэнергии, позволяет использовать низкотемпературные печи и не применять тару из жаростойких сплавов.

Библиографический список

1. **Платонов, Б. П.** Индукционные печи для плавки чугуна / Б. П. Платонов, А. Д. Акименко, С. М. Багуцкая [и др.]. — М. : Машиностроение, 1976. — 176 с.
2. **Топор, Н. Д.** Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор [и др.]. — М. : МГК, 1987.
3. **Кукарцев, В. А.** Исследование рентгеновскими методами влияния температуры на межплоскостные расстояния кристаллической решетки первуральского кварцита, используемого для футеровки

индукционных печей / В. А. Кукарцев, А. К. Абкьян // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 44–46.

Kukartsev, V. A. Study by X-ray methods of the effect of temperature on crystal lattice interplanar distances of pervoural'sk quartzite used for induction furnace lining / V. A. Kukartsev, A. K. Abkaryan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 413–415. ■

Получено 25.02.14

© В. А. Кукарцев, А. И. Трунова, А. В. Кукарцев, 2014 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

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.

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 is 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.

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

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

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

Д. Т. Н. В. Н. Соков (✉), К. Т. Н. С. Д. Сокова

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

УДК 666.974.2:666.762.1]-486.017:536.495

ТЕРМОСТОЙКИЙ КОРУНДОВЫЙ БЕТОН, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫМИ В МАТРИЦЕ ПРИ ОБЖИГЕ. Часть 1. Термостойкость высокотемпературных материалов и пути ее повышения

Высокие термомеханические свойства корундового бетона можно получить путем создания матрицы с равномерно распределенными в ней корундовыми волокнами. Волокна синтезируются в процессе оптимально выбранного режима термообработки композиции, содержащей специальные фибры.

Ключевые слова: корундовый бетон, термостойкость, армирование, композиционные материалы, матрица, концентрация напряжений, способы получения волокон.

Иntenсивное развитие науки и техники, внедрение новых производственных процессов требуют большого количества высококачественных огнеупорных материалов, к которым предъявляются новые повышенные требования. Так, чтобы обеспечить работоспособность конструкции, часто оказывается недостаточным добиться только ее механической прочности даже при сложных силовых и тепловых нагрузках. Необходимо, чтобы выбранный конструкционный материал, обладая способностью противостоять агрессивному химическому воздействию среды, имел высокие теплофизические свойства, эрозионную устойчивость, отвечал ряду других требований, определяющих критерии работоспособности в процессе длительной эксплуатации, а следовательно, влияющих на технико-экономические показатели высокотемпературных процессов.

Поэтому вопросы изыскания и разработки новых огнеупорных материалов, способных противостоять тепловым воздействиям, являются в настоящее время весьма актуальными, так как именно они зачастую играют определяющую роль при создании нового типа устройств и установок во многих отраслях промышленности. Так, при синтезе аммиака и конверсии метана в высокопроизводительных конвертерах парогазовая смесь на входе в конвертер содержит водяные пары, водород, оксид углерода, взаимодействие которых с содержащимися в футеровке оксидами железа и кремния приводит к зна-

чительным напряжениям в футеровке агрегата и последующему ее разрушению. Кроме того, выделяющийся кремний отлагается на стенках труб теплоизоляционной аппаратуры, установленной после конвертера, и выводит ее из строя.

Корундовые изделия являются одними из наиболее высокоогнеупорных и химически стойких материалов, обладающих высокими прочностными и диэлектрическими свойствами, а также рядом специфических характеристик — значительным сопротивлением ползучести и одновременно высоким сопротивлением восстановлению при повышенных температурах. Однако термостойкость корундовых материалов невысока. Это объясняется значительным ТКЛР и, как следствие, высокими температурными деформациями, вызывающими напряжения в материале при его нагревании и охлаждении.

Цель настоящих исследований — разработка технологии армированного корундового бетона с высокими термомеханическими свойствами, предназначенного для конструктивных элементов крупных промышленных тепловых агрегатов, работающих в окислительной и восстановительной газовых средах с температурой эксплуатации до 1700 °С. Одним из известных и наиболее эффективных способов повышения термостойкости изделий является метод армирования огнеупорных материалов волокнистыми и пластинчатыми включениями. Такие включения являются «полезными» дефектами, которые затормаживают и даже останавливают распространение трещин (затупляя их вершины), а с другой стороны, если они обладают повышенной прочностью по сравнению с матричным материалом, сохраняют прочность композиционного материала, предотвращая катастрофическое разрушение конструкции.



В. Н. Соков

E-mail: sersok_07@mail.ru

Известны работы по армированию жаростойких материалов металлическими волокнами [1, 2] и другими материалами: нитевидными монокристаллами муллита [3–5], карбида кремния [6], игольчатыми монокристаллами муллита [7], пластинчатыми кристаллами оксида хрома [8], а также волокнами, усами или проволокой из железа, стали, вольфрама, никеля, молибдена, титана и других металлов. В последние десятилетия большое внимание уделяется созданию композиционных материалов, обладающих свойствами, которые невозможно получить на традиционных материалах. Применение композиционных материалов позволяет резко повысить прочность, жесткость, сопротивление ударным нагрузкам многих конструкций, дает возможность регулировать в широких пределах тепло- и электропроводность, магнитные, ядерные и другие свойства материала.

Как основу конструкционных материалов с большой удельной прочностью можно использовать нитевидные кристаллы и волокна некоторых оксидов, нитридов, карбидов и других материалов, обладающих высокими прочностью и жесткостью, малой плотностью и повышенной тугоплавкостью. Эти материалы создаются с расчетом получения оптимального сочетания структурных и термических характеристик, получения высокой прочности при малой плотности или получения материалов, стойких к повышенным температурам, тепловому удару и окислению [7]. Волокна, используемые в качестве арматуры, должны обладать высокой температурой плавления, малой плотностью, повышенной прочностью во всем интервале рабочих температур, технологичностью, минимальной растворимостью в матрице, высокой химической стойкостью, отсутствием фазовых превращений в зоне рабочих температур, а также токсичности при изготовлении и службе. Нитевидные кристаллы (усы) имеют диаметр от долей миллиметра до нескольких микрон и длину от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Они пока не нашли широкого применения в качестве армирующих элементов для конструкционных материалов. Высокопрочная проволока из стали, вольфрама, молибдена и других металлов имеет большую плотность и меньший уровень прочности, чем усы, однако ввиду того, что она технологична, выпускается промышленностью в больших количествах и имеет сравнительно невысокую стоимость, ее широко используют в качестве арматуры, особенно для композиционных материалов на металлической основе.

Поликристаллические неорганические волокна, как и металлическая проволока, могут быть получены в больших количествах. Их не-

достаток — высокая чувствительность к механическим повреждениям, однако малая плотность, повышенная прочность и химическая стойкость углеродных, борных, стеклянных, карбидкремниевых, кварцевых и других волокон позволяют широко использовать их для армирования пластмасс и металлов.

Роль матрицы в армированных композициях заключается в придании изделию необходимой формы и создании монолитного материала. Объединяя в одно целое многочисленные волокна, матрица должна позволять композиции воспринимать внешние нагрузки различного рода: растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг и др. Матрица в то же время сама должна принимать участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу усилий на волокна. За счет матрицы осуществляются передача усилий от разрушенных или дискретных (коротких) волокон соседним волокнам и поглощение концентрации напряжений вблизи различного рода дефектов. Матрице отводится также роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления. Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном оси армирующих элементов. Если растягивающая нагрузка направлена вдоль оси волокон, расположенных параллельно друг другу, для получения эффекта упрочнения предельное удлинение матрицы как минимум должно быть равно относительному удлинению волокон, чтобы обеспечить монолитность системы. Если нагрузка действует перпендикулярно оси волокон, то это требование оказывается недостаточным. В этом случае нагрузка передается на волокна только через матрицу, и чем больше концентрация волокон и отношение модулей упругости материалов волокна и матрицы, тем больше должна быть предельная деформация матрицы. С. С. Бреннер [9] рассмотрел факторы, определяющие прочность композиции с дискретными волокнами, и отметил, что прочность определяется тем, сколь надежно напряжение может передаваться от одного волокна к другому.

Необходимо учитывать также эффективную прочность, т. е. то обстоятельство, что не все короткие волокна имеют одинаковую прочность. Таким образом, прочность пучка волокон должна быть меньше их средней прочности, так как прочные волокна несут по мере разрушения малопрочных волокон все возрастающую нагрузку.

Наконец, прочность композиции зависит от расположения волокон: отклонения от единой ориентации снижают прочность. Высокие напря-

жения возникают также у концов волокон, если в матрице не наблюдается пластической деформации, причем в этом случае важную роль играет, разумеется, объемная доля волокон. «Упрочение волокнами, — сообщает А. Н. Коттрелл [10] в разделе «Прочность материалов», — имеет так много преимуществ — высокая прочность, температурная устойчивость и дешевизна, легкость и химическая пассивность материалов волокон, что, по-видимому, в будущем составит основу для получения прочных инженерных материалов. Главные проблемы технологические».

Существуют два основных способа получения армированных композиционных материалов: 1 — волокна, усы или проволоку получают отдельно, а затем их вводят в матрицу; 2 — волокна или усы создают непосредственно в матрице, например направленной кристаллизацией эвтектических сплавов, используя контролируемое охлаждение или эвтектический распад. Способы производства волокнистого компонента композиционного материала подразделяются на механические и физико-химические. Механическими способами из всех технически важных металлов и сплавов готовят тонкую тянутую проволоку и металлическую стружку (шерсть). Перед использованием шерсть и проволоку режут на специальном приспособлении на куски определенной длины. Волокна, полученные таким образом, подвергают обезжириванию в трихлорэтилене, перексиде натрия и другими способами.

Другой разновидностью механических способов является получение волокна из расплава. В этом случае расплавленная масса выдавливается через отверстия заданного диаметра (50–90 мкм) либо подается на быстро вращающийся диск, на котором под действием центробежной силы формируются волокна диаметром 4–75 мкм. Отработан также метод получения волокон из расплавов эжекцией струи металла, увлекаемой мощным потоком газа. Регулируя скорости подачи газа и металла, получают длинные или короткие волокна. Существует разработанный более 50 лет назад непрерывный способ получения тонкой и сверхтонкой проволоки (диаметром 50 мкм и менее) фонтанированием расплава, разновидностью которого является вытяжка волокон из капли жидкого металла, находящегося в стеклянной трубке-капилляре, подвергаемой вытяжке в длинные нити. Стеклянную оболочку с нити затем удаляют травлением.

Особого внимания заслуживает производство нитей диаметром менее 1 мм продавливанием смеси порошка исходного материала

со связующим через тонкие отверстия. Нити подвергают соответствующей обработке в зависимости от вида связующего для удаления посторонних веществ. Таким способом готовят нити вольфрама, молибдена, циркония, бора, кремния, титана, а также оксидов, карбидов и других металлоподобных соединений.

Физико-химические способы применяются преимущественно для получения совершенных нитевидных кристаллов высокой прочности. Среди этой группы способов основным является метод получения усов восстановлением различного рода соединений металлов. В качестве исходных материалов используют галогениды, сульфиды, оксиды, восстанавливаемые газообразным или твердым восстановителем. Тонкие нитевидные кристаллы растут при определенных условиях восстановления (температура, парциальное давление восстанавливаемого соединения, свойства восстановителя и т. д.), причем большинство кристаллов при оптимальных условиях процесса получаются гладкими и прямыми, их диаметр 1–20 мкм.

Нитевидные кристаллы могут быть получены выращиванием из пересыщенной газовой фазы. Так как в этом случае усы растут за счет роста притока атомов из газовой фазы, то с повышением температуры скорость роста и диаметр усов увеличиваются. Процесс проводят в предварительно вакуумированном сосуде, по длине которого создают перепад температур, зависящий от материала получаемых усов. Испарением в вакууме с последующей конденсацией паров получают усы цинка, серебра, платины, бериллия, кремния и других металлов. Усы железа, серебра меди и некоторых других металлов можно получить электролитическим осаждением.

Существует несколько методов выращивания усов в твердой фазе. Например, установлено, что на поверхности листов многих металлов, таких как железо, медь, серебро, платина, магний, вольфрам, латунь и др., при нагреве образуются волокнистые кристаллы диаметром и длиной 1–2 мкм. Наиболее интересен метод ускоренного выращивания усов под давлением. Стальную пластину толщиной 0,3 мм покрывают электролитическим слоем олова толщиной 5 мкм и зажимают между двумя жесткими стальными пластинами. Края полученного образца шлифуют и полируют. Под действием давления, приложенного к стальным пластинам, на полированных краях слоя олова происходит ускоренный рост усов, достигающий длины 5 мм при 215 °С. После удаления усов с поверхности их рост начинается снова на прежних зонах, что указывает на на-

личие фиксированных источников роста усов. Диаметр получаемых усов 0,05–5,00 мкм.

Тонкие металлические волокна можно также получать химическим травлением проволоки до нужных сечений. Например, травлением медной проволоки в азотной кислоте были получены волокна диаметром менее 1 мкм. Для получения тонких вольфрамовых волокон успешно применяется метод электролитического травления 15–20 %-ным раствором едкого натра в поле переменного тока [11].

Хотя в литературе имеется много сообщений о разнообразных органических, металлических и керамических нитевидных кристаллах, армирующих монокристалльных волокон, их пока выпускается сравнительно мало. Нитевидные кристаллы металлов уступают неметаллическим волокнам по прочности или жесткости (более низкий модуль упругости) и имеют к тому же большую плотность, что делает их удельную прочность и удельный модуль очень низкими по сравнению с соответствующими показателями керамических нитевидных кристаллов. Более того, металлические монокристалльные волокна, например железа или меди, разупрочняются под действием влаги или при переработке, а также дислокациями, которые легко проникают в металл с поверхности. Поэтому монокристалльные волокна металлов не вполне пригодны в качестве арматуры. С другой стороны, керамические нитевидные кристаллы более стойки к воздействию влаги и

истиранию. К тому же у них лучше высокотемпературные механические свойства. Поэтому в качестве арматуры для металлических матриц им отдается предпочтение перед нитевидными кристаллами металлов.

Рассмотренные способы получения материалов со структурой, обеспечивающей высокую термостойкость, показывают высокую эффективность применения армирования. Применение в качестве армирующего компонента неметаллических материалов обеспечивает помимо высокой термостойкости повышенную химическую стойкость. Недостаток армирующих волокон из высокоогнеупорных оксидов — невозможность их получения дешевыми механическими способами. В этой связи особого внимания заслуживает способ получения корундового волокна, характеризующийся высокой технологичностью, низкими себестоимостью, энерго- и трудоемкостью [12]. Сущность способа заключается в получении механическим способом дискретных волокон и их последующем синтезе по заданному режиму до полного перехода волокон в теле бетона в корунд. Вследствие сравнительной дешевизны способа и недефицитности исходного материала его можно считать вполне приемлемым для разработки армированных термостойких материалов, предназначенных для службы в крупных промышленных агрегатах.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Takahashi, T.** Rev. 31st Gen. Meet. Techn. Sess. Tokyo, 1977 / **T. Takahashi, J. Nishimoto.** — Tokyo, 1977. — P. 155–158.
2. **Wooldridge, I. F.** // Iron and Steel Eng. — 1978. — Vol. 55, № 8. — P. 81, 82.
3. **Карпинос, Д. М.** Армирование корундовой керамики нитевидными кристаллами муллита / **Д. М. Карпинос, Е. П. Мухашук, В. М. Грошева, В. И. Калинин** // Огнеупоры. — 1979. — № 12. — С. 34–36.
4. **Карпинос, Д. М.** Влияние нитевидных монокристаллов муллита на термостойкость изделий их окиси алюминия / **Д. М. Карпинос, В. М. Грошева, Ю. Л. Пилиновский, Е. П. Мухашук** // Огнеупоры. — 1973. — № 2. — С. 56, 57.
5. **Гуменюк, Е. Л.** Материалы и изделия, получаемые методом порошковой металлургии / **Е. Л. Гуменюк, Л. М. Волкогон, В. Н. Морозова.** — Киев, 1975. — С. 141–146.
6. **А. с. 381645 СССР.** Огнеупорный материал / **Д. М. Карпинос, В. М. Грошева, Е. П. Мухашук** [и др.] ; опубл. 1973, Бюл. № 22.
7. **Кэмбелл, У.** Монокристалльные волокна и армированные ими материалы ; пер. с англ. / **У. Кэмбелл, Р. Вагнер, А. Млавски** [и др.]. — М. : Мир, 1973. — 464 с.

8. **Тоцкая, Г. А.** Разработка технологии изготовления и исследование свойств композиционных материалов на основе окиси хрома : автореф. ... канд. техн. наук, 1975. — 27 с.
9. **Brenner S. S.** // J. Metals. — 1962. — № 14. — P. 809.
10. **Комтрелл, А. Н.** Механические свойства новых материалов / **А. Н. Комтрелл.** — М. : Мир, 1966. — С. 267.
11. **Либенсон, Г. А.** Производство спеченных изделий / **Г. А. Либенсон.** — М. : Металлургия, 1982. — 256 с.
12. **Соков, В. Н.** Новый вид корундовых волокон и самоомоноличивающиеся изделия на их основе: 1. Анализ способов получения корундовых волокон и перспективы их развития / **В. Н. Соков** // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 4. — С. 8–11.
- Sokov, V. N.** A new kind of corundum fibers and self-solidifying parts based on them. 1. Analysis of methods of production of corundum fibers and prospects of their development / **V. N. Sokov** // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 119–121. ■

Получено 12.03.14

© В. Н. Соков, С. Д. Сокова, 2014 г.

Го Чэнь^{1, 2} (✉), Цзинь Чэнь^{1, 2}, Сяоцзе Чжи^{1, 2},
С. Шринивасаканнан³, Цзиньхуэй Пэн^{1, 2}

¹ Главная лаборатория нетрадиционной металлургии Куньминского университета науки и технологии, г. Куньмин, Китай

² Факультет металлургического и энергетического инжиниринга Куньминского университета науки и технологии, г. Куньмин, Китай

³ Программа химического инжиниринга нефтяного института, г. Абу-Даби, Объединенные Арабские Эмираты

УДК 666.762.11+666.762.14].017:535.34

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ КОРУНДОМУЛЛИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Предложена новая технология изготовления корундомуллитовых огнеупоров. Кристаллические структуры сырья до и после спекания были исследованы на рентгеновском дифрактометре (XRD). Результаты анализа показали, что основными кристаллическими соединениями в спеченных образцах являются корунд и муллит. Оптимальный результат по характеристикам поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне получен у корундомуллитовых огнеупоров с размером частиц 75 мкм.

Ключевые слова: характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне, корундомуллитовые огнеупоры, метод возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе, методика обработки цифрового сигнала.

ВВЕДЕНИЕ

Корундомуллитовый материал является привлекательным для изготовления огнеупоров. По сравнению с другими материалами он обладает повышенными степенью чистоты, плотностью и прочностью, хорошей термостойкостью. Материал применяют в качестве устойчивой к воздействию высоких температур (1350–1650 °С) футеровки тепловых агрегатов, печной фурнитуры в керамической и огнеупорной промышленности, в газовых печах для нефтехимической промышленности, а также в других высокотемпературных агрегатах, которые часто подвергаются термоударам [1, 2]. Однако в ходе этих технологических процессов происходит загрязнение окружающей среды [3]. В этой связи необходимо разработать новый метод по производству корундомуллитовых огнеупоров, при котором потребляется мало энергии и происходит меньшее загрязнение окружающей среды.

В последнее время появились новые экспериментальные методы замеров характеристик поглощения различных материалов в сверхвысокочастотном диапазоне [4, 5]. Эти мето-

ды заключаются в использовании технологии сверхвысоких частот и технологии обработки цифрового сигнала с последующим анализом результатов. Особо выделяется метод измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе, который наиболее популярен при исследовании материалов в сверхвысокочастотном диапазоне. Хуан и др. (Huang et al.) [6] изобрели передовой датчик СВЧ-излучения для замеров свойств жидкой капли, который можно использовать при сверхвысокочастотной обработке материалов. Было обнаружено, что теория, основанная на СВЧ-датчике, хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Хуан и Пэн (Huang and Peng) [7] с помощью метода измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе определили содержание влаги в концентрате сульфидного минерала. Го и др. (Guo et al.) [8] использовали СВЧ-технологии для анализа характеристик поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне смесей различных углеродистых восстановительных агентов и окисленного ильменита. Результаты показали, что характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне углеродистых восстановительных агентов (активированный уголь на основе скорлупы кокосовых орехов, кокс и графит) лучше, чем у окисленного ильменита, при размере частиц материала 147–175 мкм. Майк и др. (Maik et al.) [9] разработали бесконтактный метод из-



Го Чэнь

E-mail: realchenguo@yahoo.com.cn

мерения электропроводности и комплексной диэлектрической проницаемости образцов из монокристаллов и поликристаллов в прямоточном реакторе в диапазоне 20–500 °С и в атмосфере различных газов.

Для изготовления корундомуллитовых огнеупоров использовали аналитически чистые порошки Al_2O_3 , SiO_2 и MgO . Характеристики поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне корундомуллитовых огнеупоров были исследованы методом измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе. Исследовали главным образом влияние размера частиц на затухание и сдвиг частоты в корундомуллитовых огнеупорах в однорезонаторном устройстве. Кристаллическую структуру огнеупоров анализировали также с помощью XRD.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Аналитически чистые порошки Al_2O_3 , SiO_2 и MgO со степенью чистоты 99,9 % и средним размером частиц менее 74 мкм использовали в качестве сырья для изготовления корундомуллитовых огнеупоров; ПВА был добавлен для усиления сцепления частиц в ходе синтеза.

Характеристика. Спеченные образцы были исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра D / Max 2200, фирмы «Rigaku», Япония, со скоростью развертки 0,25 град/мин при 2θ в диапазоне от 5 до 100 град (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, напряжение 35 кВ, анодный ток 20 мА). Исходные материалы смешивали в конической шаровой мельнице XNQ-67 фирмы «Wuhan», Китай. С помощью SEM исследовали также морфологические аспекты спеченных образцов. СЭМ типа XL30ESEM-TMP фирмы «Philips», Голландия, работал при 20 кВ при низком вакууме, для проведения количественного химического анализа использовали сканирующий спектрометр, работающий по методу энергетической дисперсии (EDAX, США) и присоединенный к SEM.

Оборудование и принцип измерений. Метод измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе широко применяется для измерения диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости образцов при сверхвысоких частотах [6]. Обычно система измерения состоит из сверхвысокочастотного резонатора, автоматического приемника сигнала, датчика, устройства обработки цифрового сигнала (DSP), многофункциональной карты, схемы интерфейса и компьютера. Сверхвысокочастотные сигналы подаются на сверхвысокочастотный

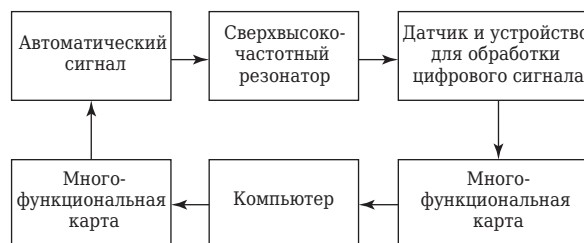


Рис. 1. Схема системы для измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе

датчик [8]. С помощью многофункциональной карты компьютер управляет сверхвысокочастотным генератором с быстрой разверткой. Выходные сигналы сверхвысокочастотного датчика улавливаются линейным детектором DSP. Затем они подаются на фильтр нижних частот, а выходные сигналы с фильтра нижних частот усиливаются и преобразовываются с помощью аналого-цифрового преобразователя. Обработка данных завершается на компьютере. Программное управление процессом осуществляли с помощью операционной системы Windows XP, программирование — с помощью Visual Basic 6.0 [5]. Схема системы для измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе показана на рис. 1.

Принцип измерений заключается в том, что сверхвысокочастотная волна сочетается с возмущением сверхвысокочастотного резонатора [10]. Согласно теории электромагнитного поля частотный сдвиг и выходное напряжение сверхвысокочастотного резонатора оцениваются следующими уравнениями:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\omega_0(\epsilon_r' - 1) \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W, \quad (1)$$

$$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} = 2\epsilon_0\epsilon_r'' \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W, \quad (2)$$

$$W = \int_V [(E_0^* \cdot D_0 + H_0^* \cdot B_0) + (E_0^* \cdot D_1 + H_0^* \cdot B_1)] dv, \quad (3)$$

где $\Delta\omega$ — сдвиг угловой частоты, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$; ω — угловая частота; ω_0 — угловая частота ненагруженного (без образца) сверхвысокочастотного резонатора; ϵ_r' — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости, которая в большинстве случаев зависит от сохраненной энергии внутри среды (это непостоянная величина, но она сильно зависит и от температуры, и от величины сверхвысоких частот); E_0^* и H_0^* — интенсивности электрического и электромагнитного полей соответственно в резонансном датчике до начала возмуще-

ний; E — интенсивность электрического поля образца в резонансном датчике; dv — объем элемента; W — сохраненная энергия; Q_0 — коэффициент Q^* ненагруженного резонатора (невозмущенные условия) и нагруженного образцами; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума (свободное пространство); ε_r'' — мнимая часть показателя комплексной диэлектрической проницаемости (зависит от рассеивания или потерь энергии внутри среды, а также от температуры и сверхвысоких частот) [31]; D_0 и B_0 — электрическое смещение и магнитная индукция до начала возмущений; D_1 и B_1 — приращение электрического смещения и магнитной индукции в образцах после начала возмущений; V_c и V_e — объемы образца и резонансного датчика соответственно.

Ход эксперимента. Предварительно взвешенные определенные количества аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 , MgO были поочередно помещены в коническую шаровую мельницу, измельчены по отдельности и просеяны до получения фракции 1,11–20,61 мкм. Затем материалы в керамической емкости были помещены в сушильную печь и нагреты до 120 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. По достижении температуры 120 °С образцы выдерживали в течение 2 ч. После сушки образцы охлаждали до комнатной температуры. Высушенные материалы с различной массовой долей составляющих помещали в муфельную печь для проведения отдельных экспериментов; температура в печи составила 1450 °С, выдержка 120 мин. Для получения данных по поглощению в сверхвысокочастотном диапазоне образцы далее помещали в сверхвысокочастотный резонатор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После спекания образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре (XRD). Результаты показаны на рис. 2. Корунд (карта JCPDS, № 82-1541) и муллит (карта JCPDS, № 15-0776) представляют собой в основном кристаллические соединения. Пики рентгеновской дифракции образцов хорошо соответствуют стандартным графикам XRD корундовой и муллитовой фаз. Корунд имеет самую сильную предпочтительную ориентацию (110) плоскости при $2\theta = 10,46$ град, дифракционные пики корунда постепенно расширяются, и их интенсивность в процессе обжига растет. Вторая сильная предпочтительная ориентация (112) плоскостей корунда наблюдается при $2\theta = 21,74$ град.

* Q — числовой параметр, дающий грубую оценку относительного качества изображения при сжатии по методу JPEG. (Примеч. переводчика).

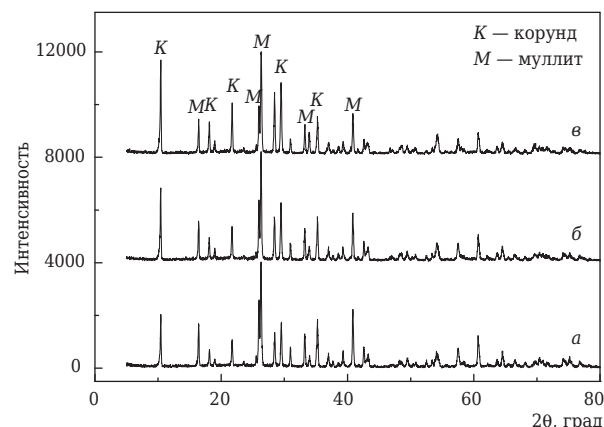


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин: а — корунд 30 %, муллит 70 %; б — корунд 40 %, муллит 60 %; в — корунд 50 %, муллит 50 %

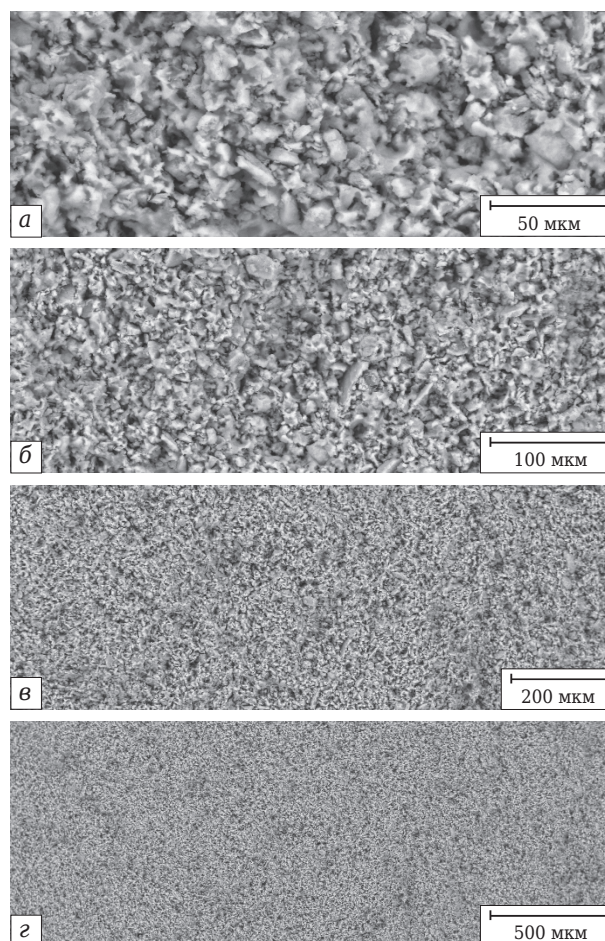


Рис. 3. Микроструктура образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин из 50 % корунда и 50 % муллита: а — $\times 1000$; б — $\times 500$; в — $\times 200$; г — $\times 200$

Спеченные образцы имеют пики при $2\theta = 26,34$ град и $2\theta = 26,00$ град, где соответственно наблюдаются самый сильный пик и второй пик муллитовой фазы. Третий сильный пик наблюдается при $2\theta = 16,44$ град. Таким образом,

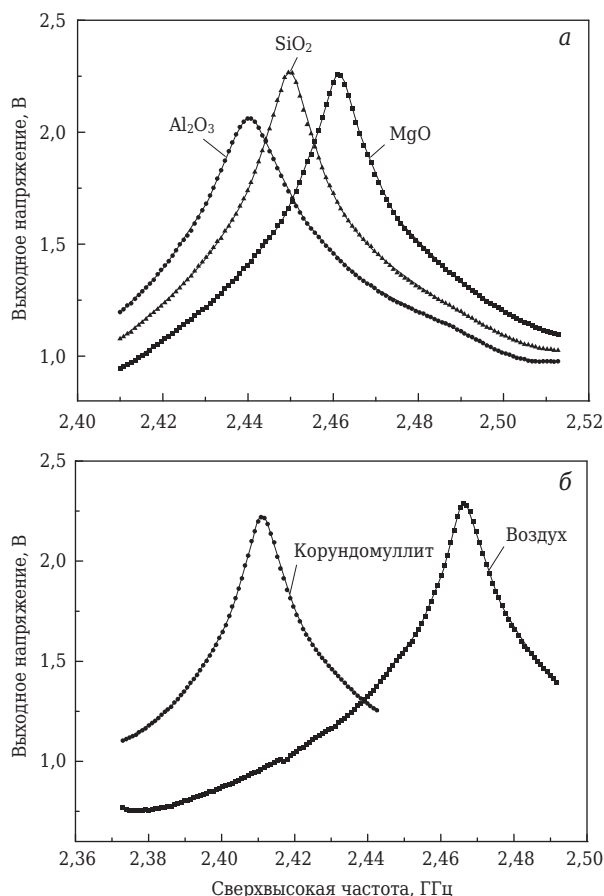


Рис. 4. Сверхвысокочастотные спектры исходных материалов (а) и спеченных образцов (б)

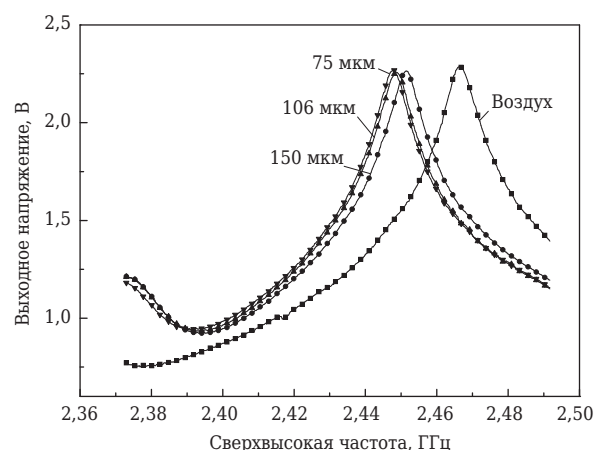


Рис. 5. Влияние различных размеров частиц на показатели поглощения муллитокорундовых огнеупоров в сверхвысокочастотном диапазоне

рентгенограммы подтвердили, что изготовление корундомуллитовых огнеупоров из аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 и MgO целесообразно.

На рис. 3 показаны фотографии, полученные на СЭМ, поверхности излома образцов, спеченных при 1450 °С в течение 120 мин. Об-

разцы состояли из 50 % корунда и 50 % муллита. Видны многочисленные игольчатые кристаллические зерна на поверхности излома. Длина нитевидных кристаллов от 1,74 до 40,00 мкм. Плотность корундомуллитовых огнеупоров возрастает по мере повышения температуры спекания. Результаты, полученные на СЭМ, указывают на то, что корундомуллитовые нитевидные кристаллы были синтезированы.

Показатели поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне исходных порошков до и после спекания были измерены по технологии измерения возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе на основании выходного напряжения и собственной частоты резонатора сверхвысокочастотного датчика. Результаты показаны на рис. 4. Резонансная кривая пустой камеры (см. рис. 4, а) имеет самые высокие резонансные амплитуду и частоту; остальные кривые обладают более низкими показателями. Это указывает на то, что изготовленные корундомуллитовые образцы имеют хороший показатель поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне.

Можно утверждать, что диэлектрическая проницаемость исследованных материалов прямо пропорциональна сдвигу сверхвысокой частоты в сверхвысокочастотных спектрах, как это видно из уравнения (1). Мнимая часть показателя диэлектрической проницаемости исследованных материалов обратно пропорциональна амплитуде напряжения сверхвысокочастотных спектров, как это показано в уравнении (2). Были рассчитаны и проанализированы различные характеристики сверхвысокочастотных спектров, такие как амплитуда напряжения и сдвиг частоты первого гребня волны сверхвысокочастотных спектров. Получены результаты по влиянию размера частиц корундомуллитовых огнеупоров на показатели поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне (см. таблицу и рис. 5). Следует отметить, что сдвиг частоты корундомуллитовых огнеупоров постепенно возрастает примерно от 0,0108 до 0,0149 ГГц по мере уменьшения размеров частиц в корундомуллитовых огнеупорах от 150 до 75 мкм. Аналогично амплитуда напряжения корундомуллитовых огнеупоров также снижается примерно от 2,2857 до 2,2588 В по мере уменьшения размеров частиц от 150 до 106 мкм; амплитуда напряжения возрастает от 2,2588 до 2,2686 В по мере уменьшения размера частиц от 106 до 75 мкм. Из рис. 5 и таблицы можно видеть, что порядок сдвига частоты корундомуллитовых огнеупоров составляет $\Delta\omega_{75} > \Delta\omega_{106} > \Delta\omega_{150} > \Delta\omega_0$ ($\Delta\omega$ — сдвиг частоты; числа в индексах — размер частиц).

Сдвиг частоты и ослабление напряжения в корундомуллитовых огнеупорах с различным размером частиц

Размер частиц, мкм	Резонансная частота, ГГц	Сдвиг частоты, ГГц	Амплитуда напряжения, В
Воздух	$f_0 = 2,4623$	0	$V_0 = 2,2857$
150	$f_1 = 2,4515$	$\Delta f_1 = 0,0108$	$V_1 = 2,2637$
106	$f_2 = 2,4484$	$\Delta f_2 = 0,0139$	$V_2 = 2,2588$
75	$f_3 = 2,4474$	$\Delta f_3 = 0,0149$	$V_3 = 2,2686$

Следовательно, $\epsilon'_{75} > \epsilon'_{106} > \epsilon'_{150} > \epsilon'_0$. Амплитуда напряжения U корундомуллитовых огнеупоров равняется $U_0 > U_{75} > U_{150} > U_{106}$. Следовательно, $\epsilon''_{106} > \epsilon''_{150} > \epsilon''_{75} > \epsilon''_0$. Таким образом, оптимальный размер частиц корундомуллитовых огнеупоров должен быть равен 75 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование подтвердило целесообразность производства корундомуллитовых огнеупоров из аналитически чистых порошков Al_2O_3 , SiO_2 и MgO . Показатели поглощения в сверхвысоко-частотном диапазоне сырьевых материалов до и после спекания оценивали измерением возмущений в сверхвысокочастотном резонаторе. Было обнаружено, что оптимальным условием для производства корундомуллитовых огнеупоров является спекание при 1450 °С в течение

120 мин. При этом можно получить необходимые характеристики поглощения корундомуллитовых огнеупоров с размером частиц около 75 мкм в сверхвысокочастотном диапазоне.

* * *

Авторы выражают свою благодарность за финансовую поддержку Национальному научному фонду Китая (No: 51102123, 51090385), Международной программе по научно-техническому сотрудничеству Китая (No: 2012DFA70570), Фонду докторантов Министерства образования Китая (No: 20125314120014, 20105314120002), Международной программе по сотрудничеству провинции Юньнань, Китай (No: 2011IA004) и Фонду по прикладным наукам провинции Юньнань, Китай (No: 2009ZC012M, 2012FD015).

Библиографический список

1. **Medvedovski, E.** Alumina-mullite ceramics for structural applications / *E. Medvedovski* // *Ceramics International*. — 2006. — № 32. — P. 369–375.
2. **Aksel, C.** The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials / *C. Aksel* // *Ceramics International*. — 2003. — № 29. — P. 183–188.
3. **Meng, B.** Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials / *B. Meng, J. H. Peng* // *Ceramics International*. — 2013. — № 39. P. 1525–1531.
4. **Sheen, J.** Measurements of microwave dielectric properties by an amended cavity perturbation technique / *J. Sheen* // *Measurement*. — 2009. — № 42. — P. 57–61.
5. **Huang, M.** A new equation for the description of dielectric losses under microwave irradiation / *M. Huang, J. H. Peng, J. J. Yang, J. Q. Wang* // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — № 39. — P. 2255–2258.
6. **Huang, M.** Microwave sensor for measuring the properties of a liquid drop / *M. Huang, J. J. Yang, J. Q. Wang, J. H. Peng* // *Measurement Science & Technology*. — 2007. — № 18. — P. 1934–1938.

7. **Huang, M.** Microwave cavity perturbation technique for measuring the moisture content of sulphide minerals concentrates / *M. Huang, J. H. Peng, J. J. Yang* // *Minerals Engineering*. — 2007. — № 20. — P. 92–94.
8. **Guo, S. H.** Microwave-absorbing characteristics of mixtures of different carbonaceous reducing agents and oxidized ilmenite / *S. H. Guo, W. Li, J. H. Peng* [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. — 2009. — № 93. — P. 289–293.
9. **Eichelbaum, M.** The microwave cavity perturbation technique for contact-free and in situ electrical conductivity measurements in catalysis and materials science / *M. Eichelbaum, R. Stosser, A. Karpov* [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2012. — № 14. — P. 1302–1312.
10. **Chen, G.** Microwave absorbing properties of mechanical activated ilmenite / *G. Chen, J. Chen, J. H. Peng* // *Metalurgia international*. — 2011. — № 16. — P. 24–28. ■

Получено 10.09.13

© Го Чэнь, Цзинь Чэнь, Сяоцзе Чжи, С. Шринивасаканнан, Цзиньхуэй Пэн, 2014 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиная
(ООО «Комбинат «Магnezит»)

СИТУАЦИЯ С КЛЮЧЕВЫМИ ВИДАМИ ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ

Roberts, Jessica. Refractory minerals — back in the black? / Jessica Roberts // Industrial Minerals. — 2013. — № 9. — Р. 34–37. Англ.

Поскольку поставки огнеупорных минералов из Китая продолжают снижаться, следует ли потребителям беспокоиться о доступности огнеупорного сырья? Джессика Робертс (Jessica Roberts) исследует ситуацию с некоторыми ключевыми минералами: глиноземом, бокситом, графитом и периклазом.

В период 1995–2012 гг. экспорт огнеупорных марок периклаза (спеченного и плавленного) снизился с 1,7 до 1,0 млн т. Экспорт огнеупорного боксита также значительно уменьшился — с 1,2 млн т в 1995 г. до 0,6 млн т в 2012 г. Хотя экспорт природного графита и плавленного корунда показал серьезный рост до 2007 г., в последние 5 лет наблюдалось постоянное снижение этого показателя. Зарегистрировано падение экспорта природного графита на 62 % между 2007 и 2012 гг. с 670 до 258 тыс. т.

В настоящее время на Китай приходится от 56 до 85 % глобального производства огнеупорных марок глинозема, боксита, периклаза и природного графита. Страна выпустила в 2011 г. 56 % огнеупорного глинозема (кальцинированного, табулярного и белого плавленного). Кроме того, на китайских производителей приходится 85 % выпуска мирового огнеупорного боксита (кальцинированного и бурого

плавленного), 69 % природного графита и 61 % спеченного и плавленного периклаза.

Выпуск неметаллургического боксита в Китае значительно снизился в 2008 г., когда правительство предприняло шаги, чтобы искоренить незаконную добычу в провинции Шаньси — одном из ключевых регионов по производству неметаллургического боксита, на долю которого приходится 60–70 % экспорта. В районе Xiaoyi подземная разработка была запрещена до 2010 г.

Другое ключевое событие, повлиявшее на ситуацию с бокситом и периклазом, — замена шахтных печей, работающих на угле, на вращающиеся.

Потребность в инвестициях способствовала вымыванию с рынка мелких производителей и сохранению только крупных игроков. Число производителей боксита в Китае 10 лет назад превышало 50, причем половина из них выпускала менее 2000 т/год. На сегодняшний день общее число производителей составляет 15–20.

В двенадцатом пятилетнем плане в период между 2011 и 2015 гг. правительство Китая наметило мероприятия для периклаза с подобными последствиями. Программы консолидации намечены и реализуются также для графита как аморфного, так и чешуйчатого.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



XIII

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ

12-18 ОКТЯБРЯ
2014

- МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ
- КОВШЕВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ЧУГУНА
- РАЗЛИВКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТАЛИ
- ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

МОО «АССОЦИАЦИЯ
СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ»

ТМК
Трубопромышленная
компания



**Ассоциация сталеплавателей, ОАО ТМК,
ОАО «Северский трубный завод», ЦНИИчермет проводят**

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

Конгресс будет проходить с 12 по 18 октября 2014 г. 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 сталеплавателей размещена на сайтах: www.steelcongress.ru, www.tmkgroup.ru

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ В НОЯБРЕ 2013 г.

Продукция	Ноябрь 2013 г.	В % к		Январь–ноябрь 2013 г. / январь–ноябрь 2012 г., %
		ноябрю 2012 г.	октябрю 2013 г.	
Чугун, млн т	4,0	98,7	97,6	99,1
Ферросилиций, тыс. т	79,8	94,2	95,3	97,5
Феррохром низкоуглеродистый, тыс. т	16,5	97,4	104,5	93,6
Сталь, млн т	5,5	99,5	96,2	97,3
Трубы стальные, тыс. т	811	100,4	97,4	104,7
Из общего количества стальных труб:				
бурильные для бурения нефтяных или газовых скважин из черных металлов (кроме литейного чугуна)	2,9	132,3	86,7	100,5
обсадные	80,4	118,1	117,0	105,3
насосно-компрессорные	35,7	96,8	115,3	96,8
Проволока из железа или нелегированной стали, тыс. т	113	102,4	100,1	104,7
Проволока из нержавеющей стали и прочих легированных сталей, тыс. т	22,6	85,5	92,4	87,6
Алюминий первичный, тыс. т		83,9	95,8	87,7
Оксид алюминия (глинозем), кроме искусственного корунда, тыс. т		95,1	97,1	94,1

Федеральная служба государственной статистики (Росстат)

ПРОИЗВОДСТВО ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПРОЧИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В РОССИИ В НОЯБРЕ 2013 г.

Продукция	Ноябрь 2013 г.	В % к		Январь–ноябрь 2013 г. / январь –ноябрь 2012 г., %
		ноябрю 2012 г.	октябрю 2013 г.	
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	3,9	97,5	79,6	90,7
Кирпичи, блоки, плитки и прочие огнеупорные изделия, кроме изделий из кремнеземистой каменной муки или диатомитовых земель, тыс. т	96,2	95,9	100,3	92,7
Неформованные огнеупоры, в том числе цементы, строительные растворы, бетоны огнеупорные и аналогичные составы, не включенные в другие группировки, тыс. т	81,8	88,9	85,5	91,7
Огнеупорные безобжиговые изделия и прочие, не включенные в другие группировки, тыс. т	14,9	82,8	102,8	95,1
Шлаковата, минеральная силикатная вата и аналогичные минеральные ваты и их смеси навалом, в листах или рулонах, млн м ³	1,7	116,6	100,5	115,1

Федеральная служба государственной статистики (Росстат)

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА В НОЯБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2013 г./ ноябрь 2012 г., %	11 мес 2013 г., тыс. т	11 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2013 г./ 11 мес 2012 г., %
Австрия	515	479	428	7,5	5623	5292	6,3
Бельгия	340	359	283	-5,3	3955	3691	7,2
Чехия	338	286	340	18,2	3708	3606	2,8
Франция	862	747	758	15,4	9414	8850	6,4
Германия	2340	2129	2075	9,9	24683	24928	-1,0
Венгрия	54	95	99	-43,2	575	1139	-49,5
Италия	579	713	850	-18,8	6304	8840	-28,7
Нидерланды	490	480	493	2,1	5164	5409	-4,5
Польша	279	248	318	12,5	3694	3669	0,7
Словакия	296	238	259	24,4	3295	3269	0,8
Испания	330	165	281	100,0	3635	2896	25,5
Великобритания	801	626	510	28,0	8678	6568	32,1
Прочие страны Европы (ЕС-27)	572	543	555	5,3	5928	6304	-6,0
ЕС (27 стран), всего	7795	7108	7249	9,7	84657	84461	0,2
Босния и Герцеговина	72	61	67	18,0	684	680	0,6
Сербия	41	0	69	...	365	312	17,0
Турция	817	776	662	5,3	8314	7818	6,3
Прочие страны Европы, всего	930	837	798	11,1	9363	8810	6,3
Казахстан	230	197	252	16,8	2508	2606	-3,8
Россия*1	4036	4088	3922	-1,3	45781	46203	-0,9
Украина	2325	2431	2421	-4,4	26609	26158	1,7
СНГ, всего	6624	6748	6601	-1,8	74965	75143	-0,2
Канада	460	630	650	-27,0	5492	7010	-21,7
Мексика	455	400	415	13,8	4504	4181	7,7
США	2427	2484	2682	-2,3	27928	29513	-5,4
Северная Америка, всего	3342	3514	3747	-4,9	37924	40703	-6,8
Аргентина	233	116	225	100,9	2351	1966	19,6
Бразилия	2055	2180	2601	-5,7	24030	24741	-2,9
Чили	55	75	91	-26,7	720	987	-27,1
Колумбия	20	31	24	-35,5	276	312	-11,5
Парагвай	5	7	4	-28,6	59	60	-1,7
Страны Южной Америки, всего	2368	2409	2945	-1,7	27437	28066	-2,2
ЮАР	435	315	410	38,1	4623	4413	4,8
Иран	225	133	210	69,2	1785	2016	-11,5
Китай	52898	51409	45891	2,9	650502	603376	7,8
Индия	3930	3420	3300	14,9	45266	38728	16,9
Япония	6848	6564	6543	4,3	76814	74708	2,8
Южная Корея	3712	3329	3529	11,5	36917	38213	-3,4
Тайвань	1020	961	1030	6,1	12297	10764	14,2
Страны Азии, всего	68408	65683	60292	4,1	821797	765788	7,3
Австралия	264	278	300	-5,0	3180	3415	-6,9
Новая Зеландия	60	47	56	27,7	620	607	2,1
Австралия и Океания, всего	325	324	355	0,3	3800	4023	-5,5
МИР, всего*2	90452	87071	82637	3,9	1066351	1013423	5,2

*1 По данным Госкомстата России.

*2 Итог приведен по 38 странам, на которые приходится около 99 % мирового производства чугуна.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

МИРОВАЯ ВЫПЛАВКА СТАЛИ В НОЯБРЕ 2013 г.

Страна, регион	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2013 г. / ноябрь 2012 г., %	11 мес 2013 г., тыс. т	11 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2013 г. / 11 мес 2012 г., %
Австрия	669	616	546	8,5	7270	6845	6,2
Бельгия	600	643	538	-6,6	6531	6755	-3,3
Болгария	45	43	55	5,6	477	593	-19,5
Чехия	442	350	462	26,3	4765	4676	1,9
Финляндия	316	293	334	7,9	3205	3469	-7,6
Франция	1316	1272	1345	3,5	14505	14637	-0,9
Германия	3662	3467	3451	5,7	39180	39598	-1,1
Греция	100	104	152	-3,8	956	1181	-19,1
Венгрия	83	117	140	-29,3	819	1434	-42,9
Италия	2148	2248	2568	-4,5	22275	25547	-12,8
Люксембург	210	191	157	9,8	1962	2061	-4,8
Нидерланды	570	558	572	2,1	6105	6284	-2,9
Польша	640	570	686	12,3	7316	7817	-6,4
Словакия	382	309	334	23,5	4116	4101	0,4
Словения	54	48	51	12,0	574	606	-5,3
Испания	1218	1054	1223	15,5	12829	12823	0,0
Швеция	405	344	345	17,7	4052	4012	1,0
Великобритания	976	810	720	20,4	10839	8815	23,0
Прочие страны ЕС (27 стран)	420	504	601	-16,6	4688	5625	-16,7
ЕС (27 стран), всего	14255	13541	14281	5,3	152464	156879	-2,8
Босния и Герцеговина	69	57	64	20,3	654	635	2,9
Хорватия	5	1	1	...	107	1	...
Македония	20	15	34	34,6	98	187	-47,9
Норвегия	53	67	65	-21,7	544	643	-15,4
Сербия	45	0	76	...	396	346	14,6
Турция	3084	2993	2853	3,0	31981	33039	-3,2
Прочие страны Европы, всего	3275	3133	3093	4,5	33779	34851	-3,1
Белоруссия	130	209	191	-37,8	2064	2482	-16,8
Казахстан	310	213	376	45,2	2958	3509	-15,7
Молдова	40	25	33	60,0	157	299	-47,7
Россия*1	5513	5549	5567	-0,7	63379	64800	-2,2
Украина	2513	2729	2923	-7,9	30069	30369	-1,0
Узбекистан	55	53	54	3,7	692	684	1,2
СНГ, всего	8561	8779	9144	-2,5	99319	102143	-2,8
Куба	30	17	21	77,9	284	254	12,1
Сальвадор	10	6	9	75,4	104	67	54,9
Гватемала	35	31	27	12,3	340	301	13,1
Мексика	1570	1567	1347	0,2	16793	16545	1,5
Тринидад и Тобаго	55	43	48	28,7	568	568	-0,1
США	7140	6779	7032	5,3	79798	81524	-2,1
Северная Америка, всего	9855	9521	9422	3,5	109293	111744	-2,2
Аргентина	469	395	484	18,7	4752	4661	2,0
Бразилия	2708	2786	2777	-2,8	31522	31972	-1,4

Окончание таблицы

Страна, регион	Ноябрь 2013 г., тыс. т	Ноябрь 2012 г., тыс. т	Ноябрь 2011 г., тыс. т	Изменение ноябрь 2013 г. / ноябрь 2012 г., %	11 мес 2013 г., тыс. т	11 мес 2012 г., тыс. т	Изменение 11 мес 2013 г. / 11 мес 2012 г., %
Чили	105	121	136	-13,1	1222	1543	-20,8
Колумбия	115	110	103	4,9	1176	1213	-3,0
Эквадор	50	27	35	83,8	507	398	27,6
Парагвай	5	5	3	6,5	40	39	3,4
Перу	95	85	78	11,9	996	894	11,4
Уругвай	10	7	8	41,4	81	75	8,0
Венесуэла	145	183	183	-20,9	2100	2245	-6,4
Южная Америка, всего	3702	3719	3805	-0,5	42397	43039	-1,5
Алжир	30	12	39	140,9	400	492	-18,6
Египет	534	548	475	-2,5	6248	6041	3,4
Ливия	70	55	0	26,7	645	266	142,9
Марокко	43	41	54	6,1	532	483	10,0
ЮАР	640	464	593	37,9	6789	6492	4,6
Африка	1317	1120	1161	17,6	14613	13773	6,1
Иран	1375	1222	1092	12,5	14071	13275	6,0
Катар	162	176	168	-8,0	2074	1969	5,3
Саудовская Аравия	389	437	426	-10,9	4891	4752	2,9
ОАЭ	249	230	190	7,9	2638	2168	21,7
Страны Среднего Востока, всего	2174	2065	1875	5,3	23674	22164	6,8
Китай	60879	58444	50560	4,2	712864	661185	7,8
Индия	6250	6403	5956	-2,4	72338	70959	1,9
Япония	9263	8505	8697	8,9	101224	98666	2,6
Южная Корея	5594	5608	5783	-0,2	60271	63311	-4,8
Тайвань	1780	1664	1780	6,9	20364	18887	7,8
Страны Азии, всего	83767	80624	72776	3,9	967061	913007	5,9
Австралия	380	405	360	-6,1	4319	4525	-4,6
Новая Зеландия	77	68	74	13,1	821	829	-1,0
Океания, всего	457	473	434	-3,3	5140	5354	-4,0
МИР, всего*2	127364	122975	115992	3,6	1447740	1402954	3,2

*1 По данным Госкомстата России.
*2 Итог приведен по 64 странам, входящим в Международный институт чугуна и стали, на которые приходится около 98 % мирового производства стали.

По данным Всемирной ассоциации производителей чугуна и стали (WSA)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Место проведения: Россия, Москва,
Центральный выставочный комплекс
«Экспоцентр»

16-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА СТЕКЛОПРОДУКЦИИ, ТЕХНОЛОГИЙ
И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СТЕКЛА

МИР СТЕКЛА

Производство. Архитектура. Декор

4—6 июня 2014

www.mirstekla-expo.ru

ЦЕНЫ НА НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ, НА УСЛОВИЯХ CIF ОСНОВНЫЕ ПОРТЫ ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЫ, долл./т (если не указано иное)

Вид огнеупорного сырья	Сентябрь 2013 г.	Октябрь 2013 г.	Ноябрь 2013 г.
<i>Глинозем и боксит</i>			
Глинозем спеченный, 98,5–99,5 % Al_2O_3 , насыпью, fob США	675–725	675–725	675–725
Глинозем спеченный со средним содержанием щелочей, насыпью, fob	750–850	750–850	750–850
Глинозем плавленный 95 % Al_2O_3 :			
коричневый, 8–220 меш, китайского производства, fob Китай	800–840	800–840	800–840
белый, мешками по 25 кг, европейского производства, cif Европа, евро/т	850–890	850–890	850–890
Боксит китайский огнеупорный, кусковой 0–25 мм, Al_2O_3 , % / Fe_2O_3 , % / кажущаяся плотность, г/см ³ , fob Xingang:			
Шаньси (Shanxi), кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	420–435	420–435	420–435
Гуйчжоу (Guizhou), fob Zhanjiang / Fangchend:			
кольцевые печи, 87 / 2,0 / 3,2	400–430	400–430	400–430
Боксит из Гайаны, огнеупорная марка, fob, Линден	460–510	460–510	460–510
<i>Хромовая руда</i>			
Трансваальская (ЮАР), огнеупорная марка, 46 % Cr_2O_3 , насыпью, fob	425–500	425–500	425–500
<i>Графит кристаллический</i>			
Cif европейские порты:			
крупночешуйчатый: 94–97 % C, +80 меш	1350	1250–1300	1250–1300
90 % C, +80 меш	1150–1250	1100–1150	1100–1150
среднечешуйчатый: 90 % C, +100–80 меш	950–1100	900–1000	900–1000
94–97 % C, +100–80 меш	1100–1300	1050–1150	1050–1150
85–87 % C, +100–80 меш	800–1000	700–800	700–800
мелкочешуйчатый: 90 % C, –100 меш	850	750–850	750–850
94–97 % C, –100 меш	900–1200	850–950	850–950
<i>Магнезиальное сырье</i>			
Греческий сырой магнезит, < 3,5 % SiO_2 , fob порты Восточного Средиземноморья, евро/т	65–75	65–75	65–75
Намертво обожженный периклаз китайского производства, кусковой, 90 % MgO	320–350	320–350	320–350
То же, 92 % MgO	410–450	410–450	410–450
То же, 94–95 % MgO	450–480	450–480	450–480
То же, 97,5 % MgO	531–583	531–583	531–583
Кальцинированный магнезит кусковой, 90–92 % MgO, fob Китай	303–343	303–343	303–343
<i>Карбид кремния</i>			
8–220 меш, cif Великобритания:			
черный, около 99 % SiC, сорт I, евро/т	1900–2100	1900–2100	1900–2100
то же, сорт II, евро/т	1500–1650	1500–1650	1500–1650
огнеупорного сорта, min 98 % SiC, евро/т	1500–1800	1500–1800	1500–1800
то же, min 95 % SiC, евро/т	1350–1450	1350–1450	1350–1450
<i>Минералы силлиманитовой группы</i>			
Андалузит, fob Трансвааль, 57–58 % Al_2O_3 , насыпью, партиями по 2000 т, евро/т	235–280	235–280	235–280
Кианит обожженный, ex-works с предприятий США, 54–60 % Al_2O_3 , партиями по 22 т	373–439	373–439	373–439
<i>Циркон</i>			
Насыпью, fob:			
Австралия (стандарт)	1250–1550	1250–1550	1250–1550
США (стандарт)	2550–2750	2550–2750	2550–2750
ЮАР (керамический сорт)	2300–2650	2300–2650	2300–2650

По данным «Industrial Minerals»

ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ПРЕСС-ПАКЕТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФРИКЦИОННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБОВ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Галигузов А. А., Селезнёв А. Н., Малахо А. П.,
Авдеев В. В., Кенигфест А. М., Кулаков В. В.,
Крамаренко Е. И.

Патент RU 2488569
МПК C04B35/83

Изобретение относится к области изготовления фрикционных углерод-углеродных материалов и изделий из углеродистой волокнистой массы в смеси с порошкообразным связующим, в частности к пресс-пакетам, из которых формируются эти материалы и/или изделия. Изобретение позволяет повысить теплопроводность и прочность изделий в направлении, параллельном оси прессования.

1. Пресс-пакет для производства фрикционных углерод-углеродных композиционных материалов и/или изделий характеризуется тем, что содержит связующее, волокнистый наполнитель из длинных и коротких углеродных волокон и частицы игольчатого кокса при следующем соотношении компонентов, мас. %: длинные углеродные волокна 10–30, короткие углеродные волокна 1–30, игольчатый кокс 0,5–10, связующее — остальное. Длина длинных волокон составляет 30–60 мм, а длина упомянутых коротких волокон — 10–50 % от длины длинных.

2. Пресс-пакет по п. 1 характеризуется тем, что содержит игольчатый кокс с параметром анизотропии не менее 1,70.

3. Способ получения пресс-пакета для производства фрикционных углерод-углеродных композиционных материалов и/или изделий включает подачу и смешение связующего, волокнистого наполнителя из длинных и коротких углеродных волокон и частицы игольчатого кокса при вышеуказанном соотношении компонентов.

4. Способ по п. 3 характеризуется тем, что в качестве связующего используют частицы пека.

5. Способ по п. 4 характеризуется тем, что перед подачей частицы игольчатого кокса смешивают с частицами пека.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*. — 2013. — № 21. — С. 151.

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Хасаншин И. Я.

Патент RU 2489350
МПК C01B31/02, B82B3/00, B82Y40/00

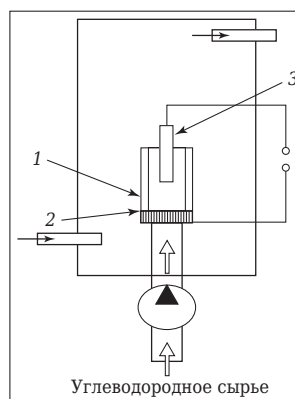
Изобретение относится к области нанотехнологий и может быть использовано для получения нанотрубок и фуллеренов. Изобретение позволяет снизить энергоемкость процесса, расширить виды используемого углеводородного сырья, упростить конструкцию устройства и обеспечивает экологичность процесса и его высокую производительность.

1. Способ получения углеродных наноматериалов включает испарение / разложение / диссоциацию в объемной термической плазме углеродсодержащего материала и его конденсацию на поверхности. Способ отличается тем, что в качестве объемной термической плазмы используют плазму тлеющего разряда, установленного подачей электрического напряжения, достаточного для пробоя межэлектродного промежутка между соосными полым катодом 1, имеющим форму стакана с проникаемым дном 2, и анодом 3, расположенным в полости катода с возможностью перемещения по оси. Причем углеродсодержащий материал подают через проникаемое дно 3 катода 1, а в качестве поверхности используют внешнюю поверхность анода 3 и внутреннюю поверхность катода 1.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что углеродсодержащий материал находится в газообразном или жидком состоянии.

3. Способ по п. 2 отличается тем, что углеродсодержащий материал выбирают из группы, состоящей из метана, пропана, бутана, для газообразного углеродсодержащего материала или из группы, состоящей из нефти, мазута, бензола, газойля, для жидкого углеродсодержащего материала.

4. Устройство для получения угле-



родных наноматериалов включает реактор, в котором размещены электрод и полый противозлектрод. Устройство отличается тем, что электроды расположены соосно. Полый противозлектрод является катодом, имеющим форму стакана с проницаемым дном, а анод расположен внутри полости катода с возможностью перемещения вдоль их оси. При этом проницаемое дно катода выполнено либо в виде решетки при использовании жидкого углеводородного материала, либо в виде мембраны при использовании газообразного углеводородного материала.

«Бюллетень». — 2013. — № 22. — С. 180.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ

Школьник Я. Ш., Паршин В. М., Чертов А. Д., Шакуров А. Г., Ковалёв В. Н.

Патент RU 2489370
МПК C04B5/02

Изобретение относится к металлургической промышленности и может быть использовано при переработке металлургических шлаков. Изобретение позволяет повысить производительность и надежность устройства, а также качество продукции.

1. Устройство для переработки шлаковых расплавов, включающее емкость приема шлакового расплава, заполненную шарами, систему подачи воды на охлаждение шаров и шлака, отличается тем, что емкость приема шлакового расплава размещена на шарнирной опоре с возможностью поворота относительно шарнирной опоры в ту и другую сторону на 20–45°, а днище емкости частично перфорировано. При этом его часть, расположенная со стороны подачи расплава, сплошная, а с противоположной стороны — перфорированная, причем размер проходного сечения отверстий в перфорированной части днища не превышает диаметр шара, помещенного в емкость.

2. Устройство по п. 1 отличается тем, что шарнирная опора смещена относительно центра днища емкости приема шлакового расплава в сторону подачи расплава.

3. Устройство по п. 1 отличается тем, что емкость приема шлакового расплава снабжена приводом поворота относительно оси шарнирной опоры.

4. Устройство по п. 1 отличается тем, что оно снабжено двумя или более емкостями приема шлакового расплава на общей шарнирной опоре.

5. Устройство по п. 1 отличается тем, что оно снабжено распределителем расплава, расположенным над емкостями приема шлакового расплава.

6. Устройство по п. 3 отличается тем, что привод выполнен с возможностью поворота емкостей приема шлакового расплава в противофазе.

«Бюллетень». — 2013. — № 22. — С. 185.

СОСТАВ МАССЫ ДЛЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Шаров М. Б.

Патент RU 2489402
МПК C04B35/103

Изобретение относится к технологии огнеупорных материалов и может быть использовано в огнеупорной промышленности при изготовлении углеродсодержащих огнеупоров для футеровки высокотемпературных металлургических агрегатов, в частности конвертеров, электросталеплавильных печей, сталеразливочных ковшей. Технический результат изобретения — повышение прочности изделий.

1. Состав массы для углеродсодержащих огнеупоров, включающий зернистый и тонкодисперсный огнеупорный компонент, комплексный твердый углеродный компонент, фенольное связующее и органический растворитель, отличается тем, что дополнительно содержит твердое термопластичное связующее каменноугольного происхождения, серу и углеродное волокно диаметром 5–15 мкм и длиной 2–25 мм при следующем соотношении компонентов, мас. %: зернистый огнеупорный компонент 60–85, тонкодисперсный огнеупорный компонент 10–25, комплексный твердый углеродный компонент 5–15, твердое термопластичное связующее (сверх 100 %) 0,5–5,0, углеродное волокно (сверх 100 %) 0,01–0,5, сера (сверх 100 %) 0,1–2,0, связующее фенольное порошкообразное (сверх 100 %) 0,5–4,0, органический растворитель (сверх 100 %) 0,5–1,5.

2. Состав по п. 1 отличается тем, что дополнительно содержит 0,1–5,0 % сверх 100 мас. % металлического антиоксиданта.

3. Способ изготовления углеродсодержащих огнеупоров, включающий смешение исходных компонентов, формование изделий и термообработку, отличается тем, что перемешивание осуществляют в несколько этапов. На первом этапе зернистый огнеупорный компонент смешивают с твердым термопластичным

связующим и серой до полной гомогенизации смеси. На втором этапе к полученной смеси добавляют органический растворитель, комплексный твердый углеродный компонент и тонкодисперсный огнеупорный компонент. На третьем этапе в полученную массу вводят порошкообразную фенольную смолу и углеродное волокно.

4. Способ по п. 3 отличается тем, что за 3–5 мин до окончания перемешивания вводят металлический антиоксидант.

5. Способ по п. 3 отличается тем, что производят вылеживание массы не более 4 ч, после формования изделия термообработывают при температуре выше 80 °С.

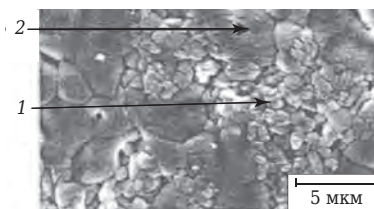
«Бюллетень». — 2013. — № 22. — С. 193.

ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕМЕНТ КОНСТРУКЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ УКАЗАННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Бонне Ж.-П., Пилюзо П., Ферье М.

Патент RU 2489403
МПК C04B35/482

Изобретение относится к огнеупорному керамическому материалу и может быть использовано в качестве футеровки индукционной печи для исследования поведения расплава ядерного топлива. Огнеупорный керамический



материал имеет высокую температуру солидуса в диапазоне 2500–2800 °С, степень уплот-

нения более 85 % и микроструктуру композиционного материала, который включает гранулы моноклинного HfO_2 (1), гранулы кубического HfO_2 (2), стабилизированного Y_2O_3 в количестве 0,5–8,0 мол. % общего количества молей HfO_2 , закрытые поры и не соединенные между собой открытые поры. Открытые поры составляют менее 3 % общего объема керамического материала. Для получения огнеупорного керамического материала порошки HfO_2 и Y_2O_3 смешивают в заданном соотношении, гранулируют окатыванием при распылении в сухую смесь водного раствора полимерных связующих, гранулы сушат, прессуют под давлением 20–50 МПа и спекают. После спекания возможна дополнительная обработка изделий. Технический результат изобретения — получение керамического материала, который не растрескивается при циклическом повышении или понижении температуры в диапазоне 1500–1800 °С.

«Бюллетень». — 2013. — № 22. — С. 193, 194.

Обзор подготовлен редакцией журнала
«Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Российская академия наук, Министерство обороны РФ, Министерство промышленности и торговли РФ, Федеральное космическое агентство, Министерство образования и науки РФ, Высшая аттестационная комиссия и Межрегиональный совет по науке и технологиям



XXXIV Всероссийская конференция по проблемам науки и технологий, посвященная 90-летию со дня рождения академика В. П. Макеева

10–12 июня 2014 г.
г. Миасс Челябинской обл.

В программе конференции:

1. Неоднородные материалы и конструкции (композиционные материалы, полимерные, керамические, порошковые материалы и покрытия, металлы и сплавы с заданными свойствами поверхностного слоя, гладкие, подкрепленные, двух-, трех- и многослойные пластины и оболочки, баллоны давления, рамные, ферменные и стержневые конструкции)
2. Аэрогидродинамика и теплообмен
3. Динамика и прочность
4. Динамика и управление
5. Технология разработки и производства корпусных конструкций, двигателей и систем управления современной техники
6. Экономика (право, финансы и управление)

Заявки на участие в работе конференции и рукописи докладов представлять директору МСНТ профессору, д. т. н. Н. П. Ершову до 31 марта 2014 г. Для ученых из отдаленных регионов России предусмотрена демонстрация стендовых докладов, не требующая обязательного участия авторов.

Пригласительные билеты и программа высылаются участникам 8 мая. Сборники научных трудов «Наука и технологии» (М.: РАН, 2014), изданные по материалам представленных рукописей докладов, будут выданы участникам конференции при регистрации 10 июня и высланы отсутствующим авторам 13 июня.

Дополнительная информация на сайте www.msnt.pp.ru



МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (3–4 апреля 2014 г., Москва)



В Москве, в Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ 3–4 апреля 2014 г. состоялась двенадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная Ассоциацией финансово-промышленных групп России, ООО «Интермет Инжиниринг» и ООО «Группа «Магнезит» при содействии ЕвразХолдинга, ОАО «Мечел», ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ООО «Кералит», Кофермин Роштоффе ГмбХ. Генеральный партнер конференции — компания «Алматис», главный партнер — компания «ВПО Сталь».

Тематика конференции:

- **Инновационные технологии**
- **Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырье, производство, служба в металлургических агрегатах**

В работе конференции принимали участие представители Ассоциации финансово-промышленных групп России, ЕвразХолдинга, ООО «Мечел», ООО «Группа «Магнезит», ООО «Интермет Инжиниринг»; руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России — ОАО «Комбинат «Магнезит», ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Новомосковскогнеупор», Украины — ПАО «Запорожогнеупор», Казахстана — ТОО «Завод Казогнеупор», Астанинский филиал РГП НЦ КПМС РК, металлургических предприятий России — ОАО НЛМК, ОАО ЕВРАЗ НТМК, ОАО ММК, ОАО «Чусовской металлургический завод», ОАО «Выксунский металлургический завод», ОАО «Омутнинский металлургический завод», ОАО «ВМЗ «Красный Октябрь», заводы Трубной металлургической компании (ТМК) — ООО «Северский трубный завод», ОАО «Волжский трубный завод», ОАО «Тагмет», ОАО «Синарский трубный завод», зарубежные

фирмы (и их представительства в России) из Германии, Греции, Финляндии, Италии, Люксембурга, научно-технические центры, научно-производственные объединения, высшие учебные заведения — ЗАО «НТЦ Бакор», ассоциация «Санкт-Петербургский научно-технический центр», НПО «ВОСТИО-УРАЛ», РХТУ им. Д. И. Менделеева, Уральский федеральный университет, Южно-Уральский федеральный университет, НИТУ МИСиС, МГУ им. М. В. Ломоносова, РГСУ, БГТУ им. В. Г. Шухова, а также другие научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства.

Всего на конференции присутствовали 205 человек из 120 предприятий, организаций, компаний и фирм. В процессе подготовки к конференции в адрес оргкомитета пришло 79 тезисов, которые опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

* * *

■ Конференцию открыл президент Ассоциации финансово-промышленных групп России **О. Н. Сосковец**. Он поприветствовал участников конференции и осветил в своем выступлении вопросы, касающиеся модернизации огнеупорной промышленности России. Полный текст вступительного слова О. Н. Сосковца опубликован далее.

■ Далее выступил председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод** (ООО «Группа «Магнезит») с докладом «Огнеупорные материалы, технологии, эффективность применения». В докладе была представлена стратегия развития черной металлургии на 2014–2020 гг. и на перспективу (до 2030 г.). Прогресс в производстве и применении огнеупоров в стале-

плавильном производстве: *формованные огнеупоры* (основного состава) — чистота сырья, в том числе применение синтетического сырья; тщательный подбор фракционного состава; совершенствование смесительного оборудования; создание технологии производства прямосвязанных $MgO-Cr_2O_3$ -огнеупоров и оксидоуглеродистых; использование различных связок, антиоксидантов, модификаторов; *неформованные огнеупоры* — создание технологий низко- и бесцементных бетонов; использование высококачественного сырья, в том числе синтетического; тщательный подбор фракционного состава; создание синтетических материалов для управления скоростью схватывания бетонов и формирования структуры; использование комплексных связующих; производство торкрет-масс различного назначения. Перспективы: использование нанокomпонентов; совершенствование связующего; расширение применения бескислородных материалов и технологий синтеза «in situ» в процессе обжига и/или службы. Общемировые тенденции развития огнеупорной индустрии: формирование вертикально и горизонтально интегрированных транснациональных компаний; борьба за источник сырья, стремление транснациональных компаний включить в свои активы производство сырья и полуфабрикатов; расширение производства и применения эффективных неформованных огнеупорных материалов; поставка потребителю сервисных услуг; создание собственных исследовательских структур, сотрудничество с вузами и иными исследовательскими структурами; смещение поиска новых технических решений в совершенствование микроструктуры, включая наномодифицированные матрицы; создание предприятий, специализирующихся в узком производственном сегменте рынка, в инжиниринге, сервисных услугах и т. д.

■ О разработке эффективных огнеупоров для футеровки металлургических агрегатов, в том числе неформованных и теплоизоляционных материалов, их эксплуатации в агрегатах черной металлургии рассказали **В. В. Скурихин** (к. т. н. В. В. Скурихин, ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров») в докладе «Разработка эффективных огнеупоров для металлургических агрегатов», **Д. А. Коротаев** (А. М. Гороховский, Е. В. Беклемышев, ОАО «Динур») в докладе «Неформованные огнеупоры производства ОАО «Динур», **Н. Н. Казанцева** (Н. Н. Казанцева, А. В. Мамаев, ОАО «Сухоложский огнеупорный завод») в докладе «Расширение ассортимента выпускаемой продукции Сухоложского огнеупорного завода в услови-

ях современного рынка», **А. П. Лаптев** (ООО «Группа «Магнезит») в докладе «Огнеупорные изделия по pre-cast-технологии основного и алюмосиликатного составов, практика применения», **В. А. Мусевич** (к. т. н. А. В. Можжерин, к. т. н. А. П. Маргишвили, к. т. н. В. А. Мусевич, к. т. н. А. П. Дука, С. В. Ефимов, к. т. н. С. Н. Кузнецов, С. В. Симонов, С. Ю. Афанасьев, В. К. Яценко, ООО «Торговый дом «БКО», ООО «ОМЗ-Спецсталь») в докладе «Опыт эксплуатации огнеупорных материалов ОАО БКО в сталеразливочных ковшах ООО «ОМЗ-Спецсталь», **Н. Т. Шалабаев** (д. т. н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. И. Кокетаев, Н. Т. Шалабаев, Астанинский филиал Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан») в докладе «Огнеупоры нового поколения с улучшенными эксплуатационными свойствами и их применение в металлургии».

Тезисы докладов Н. Н. Казанцевой, А. П. Лаптева, В. А. Мусевича и Н. Т. Шалабаева опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

■ С докладами о повышении стойкости футеровки тепловых агрегатов за счет улучшения качества огнеупоров, внедрения новых, в том числе зарубежных, технологий разработки, эксплуатации и обслуживания футеровки, использования инновационных и теплоизоляционных материалов, в том числе зарубежного производства, а также флюсов из лома огнеупорных изделий выступили **Е. В. Бурмистрова** (Е. В. Бурмистрова, А. И. Абдрахманов, ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат») с докладом «Огнеупоры для продувки металла аргоном в сталеразливочных ковшах ОАО ММК», **И. Д. Кашеев** (д. т. н. И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. Н. Рылов, А. Ю. Райков, А. П. Алёшин, М. В. Трубочёв, С. А. Вохменцев, Уральский федеральный университет, ОАО «Уралпредмет») с докладом «Футеровка реактора получения лигатур алюмотермическим методом», **А. А. Чернышов** (ООО «ВПО Сталь») с докладом «Применение новых разработок изделий компании «Corwintec» для разливки стали», **С. А. Ботников** (ОАО «Чусовской металлургический комбинат») с докладом «Влияние геометрии металлопроводки промежуточного ковша и технологических параметров разливки на работу сортовых МНЛЗ», **А. Ю. Алексеев** (Л. Фолко, ООО «Север Рефракториз») с докладом «Монолитные огнеупоры в сталеразливочных ковшах»,

М. А. Чашкин (ООО «Группа «Магнезит») с докладом «Эксплуатация сталеразливочных ковшей — проблемы и решения», **В. И. Кузин** (ЗАО «ПКФ «НК») с докладом «Способы повышения энергоэффективности футеровки тепловых агрегатов», **К. А. Калугин** (компания «Promat», Германия) с докладом «Максимальная технологическая эффективность, достигаемая микропористыми материалами компании PROMAT в промышленности», к. т. н. **О. А. Коновалова** (ООО СМЦ) с докладом «Использование лома огнеупорных изделий в технологиях изготовления флюсов».

Тезисы докладов Е. В. Бурмистровой и С. А. Ботникова опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

■ О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятия — производители высококачественных огнеупорных изделий, бетонов, связующих для литейных предприятий и производства огнеупоров, а также создатели современных сталеразливочных систем, крепежных элементов монолитной футеровки, оборудования для селективного дробления, подачи аргона и кислорода, для резки огнеупоров, для оценки их качества: **А. Е. Орленко** (И. В. Егоров, А. Е. Орленко, ООО «Кералит») с докладом «Опыт эксплуатации фурм верхней продувки производства компании «Кералит», **О. Б. Воронина** (к. т. н. О. Б. Воронина, А. А. Мелихов, к. т. н. С. Г. Полубесов, М. В. Агишева, А. В. Власов, ООО «ТПП «Феррокомплекс», ООО «Промресурс») с докладом «Разработка бетонов для производства виброформованных изделий специалистами предприятий «Феррокомплекс» и «Промресурс», **Е. Н. Дёмин** (ООО «СпецОгнеупорКомплект») с докладом «Использование графита различных модификаций в непрерывном литье и литье в формы», **Р. И. Юнусов** (ООО «Метадинеа») с докладом «Факторы, влияющие на количество остаточного углерода после карбонизации в связующем на основе пульвербакелитов», **Д. А. Провоторов** (д. т. н. В. И. Золотухин, к. т. н. Е. И. Гордеев, к. т. н. Д. А. Провоторов, ООО НПП «Вулкан-ТМ») с докладом «Новая концепция построения современных систем и огнеупоров к ним на основе инновационных решений», к. т. н. **А. Н. Драбик** (ООО «Сталь-45») с докладом «Крепежные элементы монолитных футеровок», **Л. И. Полянский** (Л. И. Полянский, А. Н. Добродородный, В. А. Хромов, М. В. Кобелев, А. В. Ветошкин, ЗАО «СПАЙДЕРМАШ») с докладом

«Оборудование для селективного дробления отработанных огнеупорных материалов», **А. В. Глухов** (ООО «Орион Трейдинг») с докладом «Оборудование для подачи аргона и кислорода при производстве металла. Немецкие технологии», **С. И. Церман** (д. х. н. А. В. Беляков, С. И. Церман, РХТУ им. Д. И. Менделеева, ООО «Дельта») с докладом «Некоторые схемы структурирования рабочего слоя алмазного инструмента для механической обработки изделий из огнеупорных материалов», к. ф.-м. н. **В. Н. Прибора** (компания «Bruker») с докладом «Современные аналитические решения BRUKER», **И. Б. Москобенко** (Е. З. Коварская, к. т. н. И. Б. Москобенко, д. т. н. А. И. Потапов, ООО «Звук») с докладом «Разработка рекомендаций по освоению неразрушающих методов контроля физико-механических свойств и качества огнеупоров».

Тезисы докладов Р. И. Юнусова, Д. А. Провоторова, А. Н. Драбика, Л. И. Полянского, А. В. Глухова, С. И. Цермана и В. Н. Прибора опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

■ На конференции выступили известные ученые — д. т. н. **И. Д. Кашеев** (д. т. н. И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин, Е. Ю. Козловских, Уральский федеральный университет) с докладом «Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия» и д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын** (д. г.-м. н. В. А. Перепелицын, В. Г. Куталов, Н. Н. Арзамасцев, Л. В. Остряков, НПО «ВОСТИО-УРАЛ», ОАО «Динур») с докладом «Повышение износоустойчивости периклазоуглеродистых огнеупоров», а также сотрудники научно-технических центров, высших учебных заведений, крупных предприятий страны: **Н. В. Алексеева** (к. т. н. Б. П. Александров, к. т. н. Н. В. Алексеева, А. Н. Травицкова, ООО «НТИЦ «Огнеупоры») с докладом «Ассоциация «СПб НТИЦ» — 10 лет работы», **М. А. Костицын** (к. т. н. Д. В. Кузнецов, М. А. Костицын, А. В. Митрофанов, А. А. Зайцев, НИТУ «МИСиС») с докладом «Структура и свойства наномодифицированных муллитокорундовых огнеупоров», **С. Н. Черногорлов** (к. т. н. В. А. Абызов, С. Н. Черногорлов, Д. А. Речкалов, Южно-Уральский государственный университет) с докладом «Получение глиноземистых цементов из отсевов обогащения шлаков безуглеродистого феррохрома», **О. Ю. Данилова** (О. Ю. Данилова, А. Н. Довгаль, А. В. Лукин, д. т. н. А. П. Юрков, к. т. н. В. А. Дороганов, д. т. н. Е. И. Евтушенко, О. В. Гоголевская, ОАО «Волжский абразив-



ный завод», БГТУ им. В. Г. Шухова) с докладом «Карбид кремния на нитридной связке — оптимизация свойств, концентраций и структуры».

Тезисы докладов И. Д. Кашеева, В. А. Перепелицына, Н. В. Алексеевой, М. А. Костицына и О. Ю. Даниловой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

■ Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся применения цементов в огнеупорных бетонах, улучшения их характеристик, создания новых огнеупорных материалов для получения высококачественного металла, современных концепций ухода за футеровкой тепловых агрегатов и ее обслуживания, а также анкерных систем: «Применение шпинелесодержащего цемента СМА72 в огнеупорных блоках» (**П. С. Гудовских**, ООО «Кернеос»), «Воздействие углеродного волокна на свойства среднецементного жаростойкого бетона» (д. т. н. **Р. Стонис**, Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, Литва), «Новые материалы и услуги, предлагаемые компанией VGH AG» (**И. Галенко**, компания VGH AG, Германия), «Развитие материалов и конструкций для утепления головных частей слитков» (**А. В. Генералов**, компания «Vesuvius», Германия), «Системные решения и уход за футеровкой конвертера и ДСП, предлагаемые компанией RHI AG» (**Р. Була-**

тов, ООО «РХИ ВОСТОК»), «Концепции обслуживания ковшей с монолитной футеровкой» (**К. Г. Калика**, компания «Weerulin GmbH», Германия), «Стратегические решения фирмы «Vhi GmbH» при взаимодействии с российскими производителями» (к. т. н. **Р. Серебрякова**, фирма «Vhi GmbH», Германия).

Тезисы доклада Р. Серебряковой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 3 за 2014 г.

■ С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**. На конференции зарегистрированы 205 участников из 120 предприятий из десяти стран. В работе конференции приняли участие делегации из России, Украины, Беларуси, Литвы, Казахстана, а также из Германии, Греции, Финляндии, Италии, Люксембурга. Всего было заслушано 42 доклада. Все выступления носили деловой характер. Наиболее интересные доклады будут опубликованы в журналах «Новые огнеупоры» и «Сталь», которые осуществляли информационную поддержку конференции. В целом можно отметить, что конференция прошла на достаточно высоком уровне. ■

Получено 20.03.14

© **Г. Г. Гаврик** (ООО «Интермет Инжиниринг»), 2014 г.

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

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРЕЗИДЕНТА АССОЦИАЦИИ ФИНАНСОВО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ГРУПП О. Н. СОСКОВЦА НА КОНФЕРЕНЦИИ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (3–4 апреля 2014 г., Москва)



Традиционно, весной, мы собираемся здесь, чтобы обменяться опытом, новыми решениями, связанными с развитием огнеупорной промышленности и появлением новых огнеупорных материалов. Приветствую всех участников конференции, и перед тем, как предоставить слово коллегам, хотел бы сделать небольшой обзор, связанный с состоянием дел в огнеупорной промышленности и ее влиянием на экономическую эффективность работы металлургических предприятий.

Огнеупоры занимают ведущее положение в защите элементов конструкции металлургических и других тепловых агрегатов от воздействия высоких температур расплавов, горячих газов и т. д. Сегодня без огнеупоров невозможно получить сталь, чугун, цветные металлы, ни одной тонны цемента, стекла, керамики, строительных материалов, красок и других продуктов химической, энергетической, нефтеперерабатывающей отраслей промышленности. Примерный расход огнеупоров на 1 т выплавленной стали в Японии и Германии составляет по 35 кг, в России до 40 кг.

На сегодняшний момент наличие огнеупорной промышленности и качество огнеупоров в той или иной стране характеризуют степень ее индустриализации. Из более 250 стран мира

огнеупорную промышленность имеют около 135 стран. В Западной Европе крупнейшими производителями огнеупоров являются Германия (32 %), Австрия (15 %), Великобритания (14 %), Италия (12 %), Испания (11 %). Сейчас на внешнем рынке прослеживается тенденция передислокации производственных мощностей из стран Евросоюза, Японии, Южной Кореи и США в страны с более низкими затратами на производство огнеупоров — в основном в Китай. Китай является абсолютным лидером в производстве всего спектра огнеупорной продукции, необходимой для металлургов, причем эта продукция значительно дешевле, чем в Европе или США. При наличии гигантских немонополизированных мощностей по производству огнеупоров из очень качественного немонополизированного сырья в Китае огромная конкурентная среда обеспечивает стабильный рост качества при минимальных возможных темпах роста стоимости. В 2013 г. Китай произвел 750 млн т стали.

В России появление огнеупорной промышленности исторически связано с развитием черной и цветной металлургии. По мере распространения тепловых агрегатов разного назначения огнеупорная промышленность стала одной из главных отраслей промышленного комплекса, который достался нашим отечественным предприятиям в наследство от советской экономики. Он сосредоточен в трех основных промышленных районах — Южном, Центральном и Уральском. После распада СССР огнеупорная промышленность претерпела значительные изменения и полностью перешла в частные руки. К сожалению, не все огнеупорные предприятия, обеспечивающие потребителя огнеупорной продукцией, смогли выстоять и продолжить работу. При этом огнеупорная отрасль, пришедшая из СССР, в отличие от иностранцев, делающих ставку на сервис, пыталась сохранить рынок за счет расширения ассортимента огнеупорной продукции и в итоге быстро вернуть вложения... Произошло изменение структуры рынка продукции отраслей-потребителей, что напрямую начало сказываться на объемах производства и поставок огнеупоров. Уменьшение производства в этих отраслях повлекло за собой снижение потребления огнеупорных материалов;

распределение рынка стало определяться размещением потребляющих отраслей, в первую очередь черной и цветной металлургии. Кроме того, на распределение рынка повлиял уровень модернизации производственных процессов в этих отраслях.

В настоящее время рынок российских огнеупоров представлен как специализированными огнеупорными предприятиями, так и огнеупорными производствами при металлургических комбинатах. Сегодня они производят 70–75 % огнеупорных изделий в стране, которые сами выпускают и потребляют. Ежегодный объем продаж огнеупорной продукции России и стран СНГ достиг 50 тыс. т. Поставщиком огнеупорной продукции на ММК является ООО «Огнеупор» — бывший огнеупорный цех этого комбината; свое производство огнеупоров имеют ЧМК и ЗСМК. Лидер отрасли сегодня — Группа «Магнезит», которая совместно с Кыштымским огнеупорным заводом контролирует почти 20 % огнеупоров российского рынка (98 % рынка магнезиальных порошков и 74 % рынка магнезиальных изделий); Богдановичскому заводу принадлежит примерно 12 % российского рынка, Боровичскому комбинату — чуть более 10 %. Черная и цветная металлургия, как и прежде, остается основным потребителем огнеупоров. На ее долю приходится порядка 75 % общего объема производимой продукции, поэтому изменения рынка металлопродукции оказывают решающее влияние на огнеупорное производство.

Сегодня наблюдается негативная тенденция развития огнеупорной промышленности в России. Частные компании закрывают огнеупорные предприятия, сокращают рабочие места, уменьшают заработную плату. Технологический уровень производства огнеупоров до сих пор находится на достаточно низком уровне и не модернизировался на протяжении десятилетий. Если и наблюдаются небольшие изменения в виде ввода в эксплуатацию какого-то нового вида оборудования взамен полностью изношенного, то в целом это мало влияет на качество огнеупоров и их эффективность при службе в тепловых агрегатах. Большая часть предприятий в постсоветское время упустила момент модернизации мощностей, не успела за металлургами, которые модернизировали свое производство после экономического подъема в 2003–2004 гг. Как известно, стойкость отечественных огнеупоров ниже, чем зарубежных. Так, стойкость периклазовых порошков комбината «Магнезит» в 10 раз ниже стойкости китайских порошков из-за более низкого соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$.

Огнеупорное сырье не обогащается, новые месторождения огнеупорного сырья не разрабатываются, исключение составляют разработки месторождения магнезитов Голубое в Сибири. Вместо этого большой объем сырья поставляется из-за рубежа. В нынешнее время львиная доля огнеупорных материалов изготавливается по советским стандартам. Разобщенность огнеупорных предприятий, износ основного оборудования, устаревшие стандарты, отсутствие единой научно-технической политики, ликвидация отраслевой науки, вчерашний уровень обучения студентов, проблема взаимодействия с контролирующими органами под влиянием экономического кризиса и другие факторы привели к отставанию отечественной промышленности от зарубежной. Сейчас возникла необходимость модернизации всей индустрии производства огнеупорных материалов в России, ее переводе на новый уровень развития по трем основным стратегическим направлениям:

1 — переход на футеровку нового поколения. Основные требования к футеровке нового поколения включают экологическую безопасность, высокую теплоизоляционность (низкий удельный расход топлива), повышенную износостойкость (низкий удельный расход огнеупоров) при равностойкости всех зон футеровки, ремонтпригодность, обеспечение конечного качества продукции и безотходность. Создание футеровки нового поколения начинается с компьютерных расчетов, моделирования и проектирования с входными параметрами (условиями службы) и выходными параметрами (конкретными показателями по указанным требованиям). Только компьютеризация технологии применения огнеупоров в металлургии позволит достичь наибольшего ресурсосбережения, т. е. степени полезности огнеупоров у потребителя, а также выбрать наиболее оптимальные виды футеровки для каждого конкретного участка в зависимости от условий службы. В итоге модернизацию огнеупорной промышленности необходимо начинать с создания футеровки нового поколения.

2 — создание огнеупоров нового поколения. При переходе на огнеупоры нового поколения достигаются наибольшее ресурсосбережение и максимальная прибыль — степень полезности огнеупоров у потребителя. Современные огнеупоры характеризуются двумя недостатками — высоким содержанием кислорода и высокой кислотностью. Содержание кислорода в огнеупорах составляет в среднем около 90 об. %. Введение в их состав 10 % углерода, т. е. замена кислорода на углерод по-

звolyет существенно повысить их шлакоустойчивость. Следовательно, необходим переход на бескислородные огнеупоры в полном соответствии с условиями их службы. Это возможно при сокращении пористости огнеупоров путем легирования с применением электромагнитной энергии и газовой фазы. Таким образом, для создания огнеупоров нового поколения необходим переход от существующих технологий, которые используют два технологических параметра — давление и температуру, к электронным, которые используют три технологических параметра — давление, температуру и электромагнитную энергию. Электромагнитная энергия позволяет не только целенаправленно формировать структуру огнеупора в процессе его производства, но и уменьшить его износ в службе. Одним из видов электронной технологии огнеупоров являются нанотехнологии. Наночастицы также управляются электромагнитной энергией, особенно в вакууме или при магнитно-импульсном прессовании. Поэтому в данном случае электромагнитная энергия является основополагающей. В итоге при модернизации огнеупорной промышленности необходим переход от существующих технологий производства огнеупоров к электронной технологии.

3 — создание оптимальной структуры огнеупорной промышленности. Модернизацию огнеупорной промышленности необходимо проводить с помощью государства. Необходимы исследование корпораций, обеспечение стабилизационного развития для увеличения прибыли, возрождение отраслевой науки для производства огнеупоров нового поколения по международным стандартам. Известно, что 97 % огнеупорной и металлургической промышленности создано отраслевой наукой, только 3 % — инженерными центрами и предприятиями. Поэтому возрождение отраслевой науки в виде соответствующих институтов ог-

неупоров — это объективная необходимость. Таким образом, модернизация огнеупорной промышленности — необходимый этап ее стабилизационного развития.

Возвращаясь к фактическому состоянию огнеупорной индустрии, еще раз отмечу: несмотря на все невзгоды, отечественная промышленность держится и обеспечивает потребителей огнеупорными материалами. Отрасль сейчас претерпевает изменения в виде объединения производителей, в результате чего меняется ассортимент реализуемых огнеупорных материалов (так, сегодня лидирующие позиции заняли углеродсодержащие материалы, одновременно с этим снизилось потребление алюмосиликатных, кремнеземистых материалов). Значительно возрос спрос на неформованные материалы, такие как молотый шамот, шамотный заполнитель. Металлургия является стратегической отраслью, на втором месте — строительная отрасль (цементная и стекольная промышленность). Таким образом, происходит расширение рынка сбыта огнеупорной продукции, появляются другие отрасли, также нуждающиеся в использовании огнеупоров. Следует отметить также бурное развитие производства высококачественной клинкерной продукции. Это может обеспечить лидирующую позицию на рынке черной и цветной металлургии, а также в ряде других отраслей, таких как стекольная и цементная. При этом появляется возможность выйти с этой продукцией на европейский рынок.

В заключение хотелось бы отметить, что для восстановления отечественной огнеупорной промышленности необходима исключительно новая технологическая база, позволившая снизить зависимость от западного рынка, сформировать целый комплекс качественных отраслей. Главные задачи — создание оптимальной структуры огнеупоров, повышение их качества и степени полезности у потребителя.





Президиум конференции. Слева направо:
О. Н. Сосковец, Л. М. Аксельрод, Ю. Е. Пивинский, И. Д. Кашеев, А. В. Беляков



Л. М. Аксельрод



А. П. Лаптев



В. В. Скурихин



Д. А. Коротаев



А. А. Чернышов



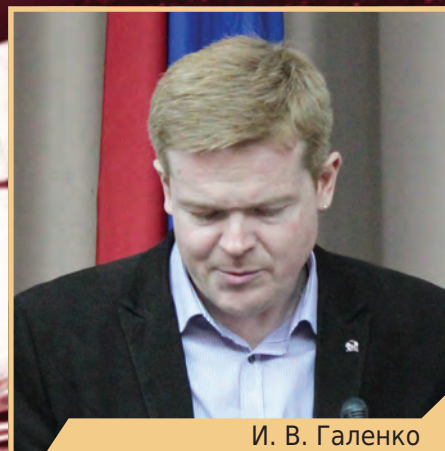
В. А. Мусевич



А. Е. Орленко



Р. Булатов



И. В. Галенко



Н. Н. Казанцева



Е. В. Бурмистрова



В. Н. Прибора



К. А. Калугин



Л. И. Полянский



К. Г. Калика



Е. Н. Дёмин



О. А. Коновалова



М. А. Костицын



Д. А. Провоторов



П. С. Гудовских



И. Д. Кащеев



Н. В. Алексеева



М. А. Чашкин



О. Б. Воронина



Н. Т. Шалабаев



А. Н. Драбик



Р. И. Юнусов



А. В. Глухов



С. И. Церман



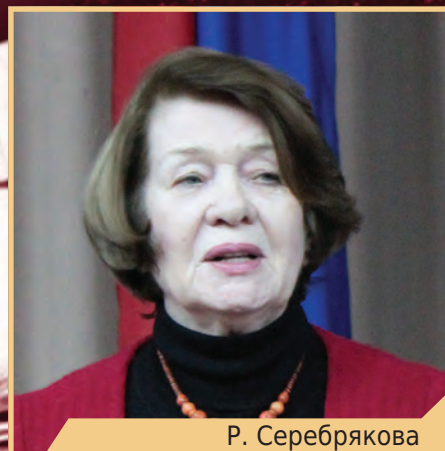
А. В. Генералов



С. Н. Черногорлов



В. А. Перепелицын



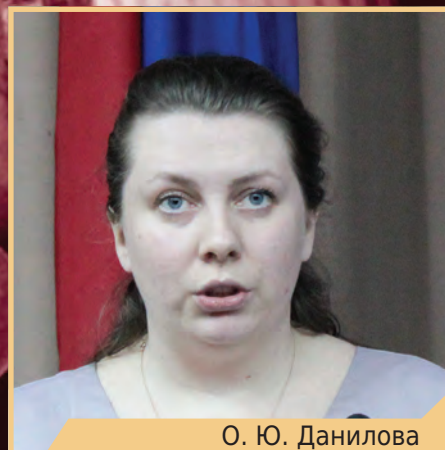
Р. Серебрякова



Р. Стонис



С. А. Ботников



О. Ю. Данилова



В. И. Кузин



И. Б. Московенко



А. Ю. Алексеев







ABSTRACTS

UDC 666.762.11.044.28:669.162.266.22.043.1

The refractories for the iron runners' lining at the blast furnaces' cast houses

Kushnarev A. V., Visloguzova E. A., Mironov K. V., Baranov E. N. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 5–7.

The changing of the iron runners' lining life is demonstrated in the article for the unparalleled technology of cast iron making out of vanadium-titanium-containing ores. Ill. 1. Ref. 2.

Key words: vanadium, titanium, lining, main runner, strength, refractory specific consumption.

UDC 666.762.5.046.5:621.365.22

The zirconium smelting in the electric arc furnace as a method for the refractory and basic intermediate materials production

Sokolov V. A. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 8–10.

The data are presented in the article on the production of refractory materials and basic intermediate materials by means of zirconium smelting in the upgraded electric arc furnace EDP-600M. The fused-cast, pelletized materials as well as the materials with lower silica content are obtained. All materials are baddeleyite-silica-based as they all consist of baddeleyite and glassy phase. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: zirconium, electric arc furnace, fused-cast refractories, baddeleyite-silica materials (BSM), glassy phase.

UDC 666.762.1: 666.974.2

Bonite refractory heat-insulating concrete

Zamyatin S. R., Gel'fenbein V. E., Zhuravlev Yu. L., Babakova O. L. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 11–14.

The fabrication technology is presented in the article for bonite (hexaaluminate) heat-insulating aggregate based on both high-alumina material (catalyst carrier after the service life) and high-alumina cement, the properties of the aggregate and of the aggregate-based heat-insulating concrete are also shown. The concretes are of high strength and of high strain-stress behavior, as well as they have low heat conductivity and low shrinkage below 1450 °C, and they can be recommended to be used for high-temperature heat insulation. Ill. 5. Ref. 8. Tab. 2.

Key words: heat insulating concrete, bonite aggregate, high temperature insulation.

UDC 666.974.2:666.76]:666.97.033.16

Concretes development carried out by the engineers of «Commercial and Production Enterprise «Ferrocomplex» Ltd and of «Promresurs» Ltd for the vibration forming of refractory products

Voronina O. B., Melikhov A. A., Polubesov S. G., Agisheva M. V., Vlasov A. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 15,16.

Engineering experts of «Commercial and Production Enterprise «Ferrocomplex» Ltd and «Promresurs» Ltd used the comparative estimation method to rate both the physical and chemical properties, and the technical and operational characteristics by means of concordance co-

efficient as the basis for development of concretes with the specifications as good as the import equivalents. The application of the method allowed developing of concretes of three compositions intended for the vibration forming of refractory products, for the steel teeming ladles and for intermediate tundish ladles toward ferrous industry. Ill. 3. **Key words:** ladle nozzle, weld block, collector nozzle, tundish partitions, vibration formed refractory products, concordance coefficient.

UDC 666.1.031.29:662.613.5.002.8.001.24

Calculation characteristics for the two revolution glass smelting furnace's regenerator

Dzyuzer V. Ya. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 17–21.

Innovative conception is proposed for the design of the two-revolution furnace gas regenerator used at glass smelting furnaces. The calculation parameters are given for both one-revolution and two revolution regenerators. It is shown how the furnace gas velocity affects efficiency of the regeneration heat exchange. The advisability of the two-revolution design for the heat-exchange regenerator is validated for glass smelting furnaces. Ill. 1. Ref. 4. Tab. 3.

Key words: glass smelting furnace, regenerator, regeneration design, enthalpy, refractories, regeneration characteristics.

UDC 666.76-492.2.017:620.186

The powder compact's structure. Part I. Non-uniformity of particle packing

Galakhov A. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 22–32.

The powder compact's characteristics are regarded in the article, which have an influence on the kinetics of its sintering, as well as on the grain forming and mechanical properties of the engineering oxide ceramics. The non-uniformity criterion is defined for the powder compact structure. The reasons of non-uniform pore space buildup are analyzed. The experimental data on the influence of the powder compact non-uniformity on both the compacting kinetics and grain growth in the compact during the sintering are presented. Ill. 20. Ref. 17. Tab. 2.

Key words: powder compact, non-uniformity, structure, engineering oxide ceramics, sintering, compacting kinetics, grain growth.

UDC 622.377: 621.785.01]:669.186.3.043.1

Thermal analysis of quartzite used for the lining induction crucible furnace's of the normal-frequency

Kukartsev V. A., Trunova A. I., Kukartsev A. V. // *New Refractories*. — 2014. — No 5. — P. 33–35.

The investigating results are given in the article for the temperature influence on quartzite's enthalpy and heat-absorption capacity changing which leads to its crystal lattice distortions. The quartzite is used in the linings of the normal-frequency induction furnaces. The changing regularities are revealed for the heat-absorption capacity and for the enthalpy taking place in course of the furnace operation. The connection is defined between these changing regularities and both phase transformations in quartzite

crystal lattice and material's properties which affect the lining resistance. Ill. 4. Ref. 3.

Key words: quartzite, quartzite crystal lattice, lining, normal-frequency induction furnaces, enthalpy, heat-absorption capacity.

UDC 666.974.2:666.762.1]-486.017:536.495

Heat-resistant corundum concrete reinforced by the aluminum oxide fibers synthesizing in the matrix during the burning. Part I. Heat resistance of the high-temperature materials and the ways of its increasing

Sokov V. N., Sokova S. D. // New Refractories. — 2014. — No 5. — P. 37–40.

The corundum concrete's high thermomechanical properties can be obtained by means of matrix creation with the corundum fibers uniformly spreading inside it. The fibers synthesize in course of the optimized heat treatment conditions chosen for the composites containing special fiber materials. Ref. 12.

Key words: corundum concrete, heat resistance, reinforcement, composite materials, matrix, stress concentration, methods of fiber obtaining.

UDC 666.762.11+666.762.14].017:535.34

Synthesis and microwave absorbing properties of corundum-mullite refractories

Guo Chen, Jin Chen, Xiaojie Zhi, C. Srinivasakannan, Jinhui Peng // New Refractories. — 2014. — No 5. — P. 41–45.

A new technology for preparation of corundum-mullite refractories was proposed. The crystal structures of raw materials before and after sintering process were characterized using XRD. The analysis results indicated that corundum and mullite were mainly crystalline compounds in the sintering samples. The optimum conditions result of microwave absorbing properties in prepared corundum-mullite refractories with particle size of 75 μm . Ill. 5. Ref. 10. Tab. 1.

Key words: microwave absorbing properties, corundum-mullite refractories, microwave cavity perturbation technique, digital signal processing technique.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CIMTEC 2014 — 13-й Международный конгресс по керамике

**8–13 июня
2014 г.**

**г. Монтекатини-Терме,
Италия**



Тематика:

- Керамические порошки: синтез, производство
- СВС-керамика
- Синтез наноструктурных, нанокomпозиционных конструкционных материалов для энергетики
- Керамика для экстремальных условий службы
- Тройные карбиды и нитриды
- Пористая керамика для охраны окружающей среды
- Керамические тонкие пленки и покрытия
- Новое в электрокерамике
- Экологически чистые керамические материалы
- Наука о силикатных материалах
- Огнеупоры: разработки сырья, изготовление и монтаж, моделирование, тестирование, производительность

Кроме того, в рамках конгресса 15–20 июня состоится 6-й форум по новым материалам.

www.cimtec-congress.org/2014

VGH AG

Гибкость – это наше преимущество.

Мы в совершенстве владеем искусством технического инжиниринга. Оцените и Вы высочайшее качество нашей работы в области оптимизации огнеупорных решений и разработки эксклюзивных огнеупорных материалов согласно Вашим требованиям.

VGH AG – Ваш компетентный партнер в металлургической промышленности.



РЕКЛАМА

VGH Viktoria Garten Hüttenindustribedarf AG
Barmer Straße 17 · 58332 Schwelm · Germany
Tel: +49(0)2336 4711-0 · Fax: +49(0)2336 4711-11
E-Mail: info@vgh-ag.com · www.vgh-ag.com

VGH 



Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр **S8 TIGER**

- Определение химического состава сырьевых материалов, огнеупоров
- Простая и быстрая пробоподготовка твердых и порошкообразных материалов
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение **SPECTRA^{plus}**

Настольный рентгеновский дифрактометр **D2 PHASER**

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера (Ø 51.5 мм) для различных задач



Рентгеновский дифрактометр **D8 ADVANCE**

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Определение остаточных напряжений
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Автоматический режим сбора данных и дальнейшая обработка результатов программным пакетом **DIFFRAC^{plus}**

xray@bruker.ru

www.bruker.ru

ООО «Брукер»

Россия, 119017, Москва,
ул. Пятницкая, 50/2, стр. 1
Тел.: (495) 517 92 84, 517 92 85
Факс: (495) 517 92 86

Региональные представительства:

Санкт-Петербург: (812) 323-4609
Екатеринбург: (343) 257-8592
Казань: (987) 290-8189
Нижний Новгород: (831) 416-0660
Новосибирск: (983) 121-6389